

SÉRIE A, N° 3793

N° D'ORDRE : 4644

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacqueline **BELLONI-COFLER**

1^{re} THÈSE. — Étude de l'adsorption ionique sur
diverses surfaces à l'aide des radio-
indicateurs.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 Nov 1961, devant la Commission d'examen.

M^{lle} QUINTIN

M. HAÏSSINSKY

M. BOUSSIÈRES

Président.

Examineurs.

PARIS

JOUVE, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1961

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Nom du Candidat : **BELLONI-COFLER**

Prénom : **Jacqueline.**

Date de la soutenance :

Numéro d'ordre : N° 4644

1

BELLONI-COFLER (Jacqueline).

— Étude de l'adsorption ionique sur diverses surfaces à l'aide des radio-indicateurs. — *Paris*, Jouve édit., 1961, in-8°, 56 p., 13 fig.

Th. Sc. Phys. Paris. 1961. N° 4644.

2

BELLONI-COFLER (Jacqueline).

— Étude de l'adsorption ionique sur diverses surfaces à l'aide des radio-indicateurs. — *Paris*, Jouve édit., 1961, in-8°, 56 p., 13 fig.

Th. Sc. Phys. Paris. 1961. N° 4644.

3

BELLONI-COFLER (Jacqueline).

— Étude de l'adsorption ionique sur diverses surfaces à l'aide des radio-indicateurs. — *Paris*, Jouve édit., 1961, in-8°, 56 p., 13 fig.

Th. Sc. Phys. Paris. 1961. N° 4644.

4

BELLONI-COFLER (Jacqueline).

— Étude de l'adsorption ionique sur diverses surfaces à l'aide des radio-indicateurs. — *Paris*, Jouve édit., 1961, in-8°, 56 p., 13 fig.

Th. Sc. Phys. Paris. 1961. N° 4644.

SÉRIE A, N° 3793

N° D'ORDRE : 4644

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacqueline **BELLONI-COFLER**

**1^{re} THÈSE. — Étude de l'adsorption ionique sur
diverses surfaces à l'aide des radio-
indicateurs.**

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1961, devant la Commission d'examen

M ^{lle} QUINTIN	<i>Président.</i>
M. HAÏSSINSKY	} <i>Examineurs.</i>
M. BOUSSIÈRES	

PARIS
JOUVE, ÉDITEURS
15, RUE RACINE, 15

1961



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Dogen M. ZAMANSKY

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	JUNG	T	Pétrographie.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	TRILLAT.....	T	Microscopie et diffraction électronique.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	WIEMANN	T	Chimie organique et struct.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	JACQUINOT	T	Spectroscopie (Orsay).
BOURCART	T	Géogr. physique et Géol. dynamique.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
PLANTEFOL	T	Botanique.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	PRUVOST	T	Géologie.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	AMIEL	T	Chimie des Solides.
BOULIGAND	T	Analyse appliquée à la géométrie.	HOCART	T	Minéralogie et Cristallogr.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	J.-P. MATHIEU ...	T	Recherches Physiques.
WYART	T	Minéralogie et Cristallogr.	COUTEAUX.....	T	Biol. animale (P. C. B.).
TEISSIER	T	Zoologie.	MAY	T	Zoologie (Orsay).
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).	CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie.
AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	FELDMANN	T	Biol. végétale (P. C. B.).
MONNIER	T	Physiologie des Fonctions.	GUINIER	T	Physique des Solides (Orsay).
PIVETEAU	T	Paléontologie.	JOST	T	Physiologie comparée.
ROCARD	T	Physique (E. N. S.).	FORTET	T	Calcul des probabilités.
CARTAN	T	Mathématiques (E. N. S.).	SCHWARTZ.....	T	Calc. diff. et Intégral.
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.	CHOUARD.....	T	Physiologie végétale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).
COULOMB	T	Physique du Globe.	BRELOT.....	T	Calcul différentiel.
M ¹¹ e COUSIN	T	Biologie.	NORMANT	T	Synthèse organique générale.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	BÉNARD	T	Chimie (E. N. S. C. P.).
DRACH	T	Zoologie.	BUVAT	T	Botanique (E. N. S.).
KASTLER	T	Physique (E. N. S.).	DUGUÉ.....	T	Statistiques mathématiques.
EPHROSSI	T	Génétique.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
RIVIÈRE.....	T	Géologie (Orsay).	ULRICH	T	Physiologie vég. (E. N. S.).
GAUTHERET.....	T	Biologie (P. C. B.).	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appl.
LUCAS R.....	T	Recherches Physiques.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
THOMAS A.	T	Biol. cellulaire.	CHADEFAUD	T	Botanique.
ARNULF	T	Optique appliquée.	M ¹¹ e LE BRETON..	T	Physiologie.
MORAND.....	T	Physique Enseignement.	SALEM	T	Mathématiques générales.
SOLEILLET	T	Physique (P. C. B.).	LELONG	T	Mathématiques générales.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	DEVILLERS	T	Anatomie et Histol. comparées.
DANJON	T	Astronomie.	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
PETIT	T	Biologie maritime.	FRANÇON	T	Physique (S. P. C. N.).
QUENEY.....	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	GLANGEAUD	T	Géogr. physique et Géologie dynamique.
GALLIEN	T	Embryologie.	GODEMENT	T	Mathématiques (M. P. C.).
EICHHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.).	PISOT.....	T	Calcul des Probabilités.
DE CUGNAC.....	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	ROCH.....	T	Géologie.
M ¹¹ e CAUCHOIS ...	T	Chimie physique.	SCHATZMAN	T	Astrophysique.
THELLIER	T	Physique du Globe.	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
L'HÉRITIER.....	T	Biologie Générale (Orsay).	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).	LENNUIER	T	Physique (P. C. B.).
PONCIN	T	Mécanique générale.	RIZET	T	Génétique (Orsay).
DUBREIL	T	Arithmétique et Théorie des nombres.	ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
QUELET	T	Chimie organique.	M ^m e TONNELAT..	T	Relativité.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.	DIXMIER	T	Mathématiques (M. P. C.).
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.	SOUCHAY	T	Chimie (P. C. B.).
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.	AIGRAIN	T	Electrotechnique générale.
			BRUSSET	T	Chimie minérale.
			M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
			M ^m e CHAIX	T	Chimie biologique.

M ^{me} HUREL-PY ..	Biol. vég. (P. C. B.).	BENOIT.....	T	Physiol. animale (Orsay).
PIAUX	T Chimie (S. P. C. N.).	DE POSSEL	T	Analyse numérique.
BRUN	T Mécanique expérimentale des fluides.	CHARLOT.....	T	Chimie analytique.
LEDERER.....	T Chimie biologique.	HAISSINSKY	T	Radiochimie.
M ^{me} DUBREIL.....	T Mathématiques (Agrég.).	LEMÉE	T	Physiologie (B. M. P. V.) (Orsay).
M ^{me} LELONG.....	T Mathém. (E. N. S.).	GUÉRIN.....	T	Chimie (Orsay).
BELLAIR.....	T Géologie (S. P. C. N.).	CHATELET M.		Chimie (P. C. B.).
COTTE	T Physique (M. P. C.).	JEAN		Physique (Orsay).
DUBOIS J. E.	T Chimie (M. P. C.).	MATTIER	T	Physique (Orsay).
LAMOTTE	T Zoologie (E. N. S.).	MICHEL Louis ...		Physique théor. (Orsay).
MICHEL André ...	T Chimie Minérale (Orsay).	RUMPF		Chimie (P. C. B.).
OLMER	T Energétique générale.	BERGERARD		Biol. anim. (S. P. C. N.) (Orsay).
ROUAULT.....	T Physique.	BERTEIN.....		Electronique (Orsay).
GAUTHIER	T Mécanique appliquée.	BOUSSIÈRES		Chimie des Radioéléments (Orsay).
BARCHEWITZ	T Chimie Physique.	M ^{me} COUTURE....		Thermodynamique et Mécanique Physique.
BROSSEL	T Physique atomique.	ELLENBERGER		Géologie appliquée.
BUSER	Biologie animale (P. C. B.).	FRANC.....		Biologie animale (P. C. B.).
CAMUS	Biologie végétale (P. C. B.).	SCHNELL.....		Botanique tropicale. (Orsay).
CASTAING.....	T Physique (Orsay).	STOLKOWSKI.....		Biol. animale (P. C. B.).
CURIEN	T Minéralogie et Cristallogr.	ACHER		Chimie biologique (Orsay).
MOYSE	T Physiologie vég. (Orsay).	BAUDOIN.....		Biologie.
PANNETIER	T Chimie (Orsay).	BEAUMONT		Biologie animale.
POSSOMPES	T Biologie animale (P. C. B.).	BLAMONT		Géophysique Ionosphère.
PULLMANN.....	Chimie théorique.	BOURREAU		Biologie végétale (S.P.C.N) (Orsay).
TEILLAC.....	T Physique nucléaire et Radio-activité (Orsay).	CURIE D.		Physique (M. G. P.).
TONNELAT	Biol. physico-chimique.	DURAND-DELGA ..		Géologie.
VILLE.....	T Econométrie.	FREON.....		Chimie organique (Orsay).
WILLEMART.....	Chimie (P. C. B.).	HELLER.....		Physiologie végétale.
DODÉ	T Chimie (Orsay).	TORTRAT.....		Calcul des Probabilités.
FREYMANN	T Physique (S. P. C. N.).	CAILLEUX		Géologie (S. P. C. N.).
GUINOCHET	T Biol. vég. (Orsay).	MAGNAN	T	Physique (P. C. B.).
ROLLET	T Chimie (P. C. B.).	DAUDEL		Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la Physique nucléaire.
M ^{lle} JOSIEN.....	T Chimie (P. C. B.).	M ^{lle} FOURCROY...		Biologie végétale (S.P.C.N.).
CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes.	BARRAUD		Physiologie Cellulaire.
ARNOULT	T Electronique (Orsay).	NOIROT.....		Evolution des êtres organisés.
CHAPELLE	T Physique (Orsay).	M ^{me} FOURES-BRUHAT	T	Mécan. Analytique et Mécanique céleste.
DELANGE.....	T Mathématiques (Orsay).	M ^{lle} VEIL.....		Physiologie Générale.
DENY.....	T Mathématiques gén. (Orsay).	LWOFF	T	Microbiologie.
GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides.	SIESTRUNCK.....	T	Mécanique physique et Expérimentale.
LUCAS G.....	T Géologie.	LACOMBE	T	Métallurgie (Orsay).
ALLARD	T Chimie Physique.	BROCHARD	T	Physique (P. C. B.) (Orsay).
BERTHELOT.....	T Physique Fondamentale des Hautes Énergies (Orsay).	CABANNES	T	Mécanique générale.
BRICARD	T Météorologie.	LESIEUR.....	T	Mathématiques (M. P. C.) (Orsay).
M ^{me} ALBE-FESSARD	Psychophysiologie.	MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).
FRIEDEL.....	Physique des Solides (Orsay).			
M. JULIA	Chimie Organ. Structurale.			
ENDER	Biol. animale (S. P. C. N.) (Orsay).			
MAGAT.....	Physico-chimie des rayonnements.			
M ^{lle} QUINTIN.....	T Electrochimie.			
MONOD.....	T Biochimie Cellulaire.			

Secrétaire Général..... R. POUILLAIN

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

A MON MARI ET MES ENFANTS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

J'ai réalisé cette étude en tant qu'Attachée au Centre National de la Recherche Scientifique. Ce travail fut effectué au Laboratoire Curie de l'Institut du Radium sous la direction de Monsieur le Professeur M. HAISSINSKY.

Que mon maître trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance, non seulement pour m'avoir permis de suivre son enseignement en m'accueillant parmi ses élèves, mais aussi pour l'intérêt constant qu'il a bien voulu prêter à mon travail et qui fut pour moi l'encouragement le plus précieux.

J'exprime également ma gratitude à Monsieur le Professeur G. BOUISSIÈRES pour l'aide et les conseils compétents qu'il m'a prodigués pendant une étape importante de ces recherches.

Mes remerciements s'adressent enfin à Monsieur SURDIN, Chef du Département des Constructions électriques au Commissariat à l'Energie Atomique, qui a mis à ma disposition les appareils nécessaires, et à tous ceux auprès desquels, au laboratoire de Paris ou d'Arcueil, j'ai appris les techniques de la chimie des radioéléments.

ÉTUDE DE L'ADSORPTION IONIQUE SUR DIVERSES SURFACES A L'AIDE DES RADIOINDICATEURS

INTRODUCTION

L'étude des phénomènes qui se produisent à l'interface d'un solide et d'une solution aqueuse d'un radioélément permet de mieux connaître, d'une part le comportement des ions à des concentrations extrêmement faibles, d'autre part, grâce à la grande sensibilité des mesures radiométriques, les états des surfaces elles-mêmes. Un grand nombre de publications s'intéresse plus particulièrement à l'un ou à l'autre de ces problèmes. En étudiant systématiquement les variations de l'adsorption en fonction de facteurs tels que le pH et la nature de l'ion de signe opposé, qui définissent l'état de l'élément en solution, ou tels que la concentration, le temps, la température, la nature de la surface et la réversibilité qui caractérisent surtout l'état de la surface, nous nous sommes proposé d'en déduire le mécanisme même d'adsorption du système choisi.

Nous avons déterminé l'influence de tous ces facteurs sur l'adsorption par le platine des ions du prométhéum. En effet le prométhéum peut être considéré comme représentatif d'une grande partie des produits de fission, dont certaines méthodes de séparation et aussi la décontamination constituent d'importantes applications de leurs propriétés d'adsorption : l'isotope du prométhéum de masse 147 à l'un des rendements de production les plus élevés, 2,6 %, dans les réactions de fission de ^{235}U par neutrons thermiques ; de plus le prométhéum, découvert à une date relativement récente (1947) par MARINSKY, GLENDENIN et CORYELL (1), possède toutes les propriétés caractéristiques, en particulier la valence 3 et une électropositivité marquée, du groupe des lanthanides dont il fait partie. Les lanthanides, dont les isotopes constituent une grosse proportion des produits de fission, ont sans doute des propriétés d'adsorption très voisines de celles du

(1) MARINSKY J.A., GLENDENIN L.E. et CORYELL C.D., J.A.C.S. 63, 2781 (1947)

prométhéum. Nous avons d'ailleurs été conduite à étudier également l'adsorption des ions d'un autre lanthanide, le cérium, dont l'isotope ^{144}Ce est très abondant lui aussi (5,3 %) : contrairement au prométhéum qui n'a pas d'isotope stable, le cérium inactif, en quantité macroscopique marquée par ^{144}Ce , a permis d'étudier l'influence du facteur concentration dans un domaine plus étendu et surtout pour des concentrations auxquelles se produit la saturation de la surface. Les résultats sur l'adsorption du prométhéum ont été néanmoins complétés aux concentrations macroscopiques par le marquage de solutions de samarium par ^{147}Pm . Les adsorbabilités des deux éléments à l'échelle des indicateurs étaient en effet identiques.

L'adsorbant principalement étudié, le platine, est un métal noble dont la surface n'est pas attaquée et garde une structure identique quelle que soit la composition de la solution. Nous avons comparé ses propriétés adsorbantes à celles d'autres métaux nobles (l'or, l'argent), d'un alliage (l'acier inoxydable), d'un verre et d'un polymère (le chlorure de polyvinyle).

L'adsorption des ions de lanthanides fut mesurée en milieu nitrique surtout, c'est-à-dire dans des conditions de milieu proches de celles qui se présentent dans les réacteurs. Les différents pH étaient obtenus par dilution d'acide concentré, sans addition de solution alcaline : nous avons cherché en effet à réduire au minimum le nombre des diverses espèces ioniques de la solution. Nous avons comparé la variation en fonction du pH de l'adsorption des lanthanides à celle de radioéléments de valences plus élevées, produits également dans la fission : le radiozirconium ^{95}Zr et son descendant le radioniobium ^{95}Nb .

La connaissance de l'effet du pH ayant permis de préciser les conditions les plus favorables à la détermination des isothermes d'adsorption, nous avons fait varier la concentration des ions dans le plus large domaine possible. La forme des isothermes, tracées à pH constant, et celle des courbes de pH, tracées à concentration constante du radioélément, ont conduit à vérifier l'application d'une loi d'adsorption mixte pour les cations, de lanthanides d'une part, et d'hydrogène d'autre part. Il était donc intéressant de pouvoir mesurer directement l'adsorption des ions H^+ et de comparer les résultats aux conclusions indirectement déduites de l'application de la théorie de la compétition. Nous avons pour cela utilisé également la méthode des radioindicateurs, les ions hydrogène étant marqués par ^3T .

La compétition exercée par des cations étrangers dont l'adsorption serait irréversible et saturerait préalablement les sites de la surface, pourrait diminuer notablement l'adsorption de radioéléments. C'est ainsi que nous avons mesuré l'adsorption du prométhéum sur des sur-

faces de platine qui avaient été laissées en contact avec des solutions concentrées de cations, de préférence polyvalents : des solutions de ruthénium, d'or ou de chrome.

L'ensemble des conclusions concernant les résultats sur l'effet du temps, de la température, de la réversibilité et de la concentration, nous ont permis de proposer un mécanisme pour l'adsorption du prométhéum, ainsi que du cérium, sur le platine en milieu nitrique. L'interprétation supposait une adsorption anionique en couche « primaire » auprès de la surface. Il était donc nécessaire de connaître plus précisément l'adsorbabilité des anions et de la comparer à celle des cations. Nous avons ainsi étudié l'adsorption sur le platine des anions sulfate, marqués par ^{35}S , dans des solutions d'acide sulfurique plus ou moins concentrées. La comparaison des isothermes d'adsorption des anions sulfate et des cations de lanthanides en milieu nitrique a montré une différence sensible entre les propriétés de SO_4^- et de NO_3^- . Le marquage simultané par ^{147}Pm et ^{35}S d'une solution du cation prométhéum et de l'anion sulfate en concentrations pratiquement égales, a permis d'évaluer les quantités respectivement adsorbées de chaque espèce ionique de la solution.

L'interprétation de ces résultats, et leur discussion en relation avec les hypothèses des autres auteurs, se proposent donc de préciser non seulement le mécanisme d'adsorption des différents ions de la solution, mais aussi de définir quantitativement l'influence qu'exerce la concentration de chacun d'eux sur l'adsorption de l'ensemble.

CHAPITRE I

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES ET DOSAGES

§ 1. — Sources et solutions

a) *Prométhéum.*

Nous avons utilisé l'isotope de masse 147 du prométhéum qui se désintègre avec une période de 2,6 ans. L'énergie maximum des rayons β^- qu'il émet est de 0,226 Mev. Il n'émet aucune radiation γ . Les sources à partir desquelles nous avons préparé les solutions provenaient soit de Harwell sous forme de lactate, soit d'Oak Ridge sous forme de chlorure. H. LANGEVIN (2) ayant trouvé dans certaines sources de prométhéum, lors de l'analyse du rayonnement γ , la présence d'impuretés parmi lesquelles ^{155}Eu et ^{144}Ce , nous avons vérifié l'absence de celles-ci dans les échantillons reçus, par chromatographie sur papier dans les conditions définies par M. LEDERER (3). Le papier utilisé est du whatman n° 1. On effectue une chromatographie descendante, en éluant la goutte contenant le radioélément par un mélange d'éthanol (90 %) et d'acide chlorhydrique 2N (10 %). La diffusion de Pm^{+++} a atteint 7 cm en une semaine (fig. 1). L'absence de pics secondaires dans le chromatogramme montre que le prométhéum était exempt d'impuretés radioactives.

Pour préparer les solutions nitriques à partir du lactate, on concentrait préalablement la solution-source sur bain-marie puis on calcinaient lentement pour décomposer le sel organique. La source de ^{147}Pm étant dépourvue d'entraîneur, toute trace de matière disparaissait. Quant à la source de chlorure, sans entraîneur également, une partie en était évaporée à sec. Dans l'un et l'autre cas, on reprenait ensuite avec quelques gouttes d'acide nitrique, et on évaporait de nouveau avant de reprendre par la solution nitrique inactive de concentration voulue.

Lorsqu'il fut nécessaire d'étudier l'adsorption du prométhéum à des concentrations élevées, cet élément ne possédant pas d'isotope stable,

(2) LANGEVIN H., Thèse, Paris (1955).

(3) LEDERER M., *Nature*, 176, 462 (1955).

nous avons effectué les mesures sur des solutions de samarium inactif marquées par ^{147}Pm . Le samarium est le voisin immédiat du prométhéum dans la série des lanthanides. Il est permis de supposer que les propriétés adsorptives des deux éléments sont, dans les limites des

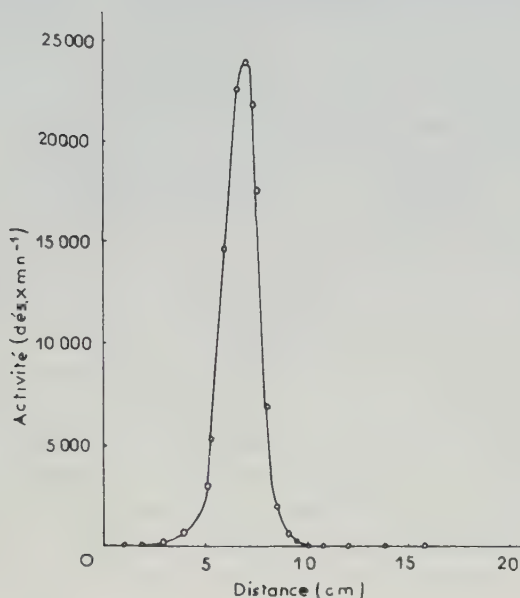


FIG. 1. — Chromatogramme de ^{147}Pm .

erreurs de mesures, pratiquement identiques. En effet, dans l'étroit domaine de concentration, situé de part et d'autre de 10^{-7} M, où nous pouvions comparer les quantités adsorbées, d'une part dans une solution de ^{147}Pm sans entraîneur, d'autre part dans une solution de samarium marquée par ^{147}Pm , toutes deux de même concentration totale, nous avons trouvé des résultats équivalents.

Lorsque l'isotope ^{147}Pm était utilisé pour marquer le samarium, afin que l'indicateur radioactif et l'entraîneur fussent dans le même état chimique, le mélange des parties aliquotes de solution active et de solution inactive était évaporé à sec puis repris par la solution acide appropriée.

b) Cérium.

Le radiocérium ^{144}Ce provenait de Harwell sous forme de chlorure. Sa période est de 285 jours. Il est en équilibre radioactif avec son descendant ^{144}Pr (17,3 min) dont le rayonnement β est très pénétrant

(3 Mev). Les propriétés chimiques du praséodyme sont très semblables à celles du cérium, mais la concentration de ^{144}Pr est négligeable, sa période étant faible relativement à celle de ^{144}Ce . Par contre 2,8 mg de matière inactive accompagnaient la source de 10 mC de radiocérium ; la concentration de cette impureté, constituée par les lanthanides séparés des produits de fission en même temps que le cérium, peut être évaluée à 1.000 fois celle de ^{144}Ce . Les mesures d'adsorption ont montré que ces lanthanides avaient un comportement analogue à celui du cérium et pouvaient être du cérium lui-même : en effet lorsque ^{144}Ce était utilisé comme indicateur de solutions de cérium inactif de concentration bien définie, les résultats étaient identiques à ceux que l'on obtenait dans des solutions de concentration égale, préparées à partir de la seule source.

Les solutions de cérium étaient préparées, à partir des sources, de la même façon que celles de prométhéum.

c) *Zirconium (niobium).*

Le radiozirconium ^{95}Zr a pour descendant un isotope instable du niobium : ^{95}Nb . Les périodes de ^{95}Zr et ^{95}Nb sont du même ordre de grandeur, 65 jours et 35 jours respectivement, et à l'équilibre radioactif, le niobium se trouve dans les sources de radiozirconium dans le rapport :

$$\frac{\text{Nb}}{\text{Zr}} \simeq \frac{1}{2}.$$

L'énergie des rayons β est de 0,39 Mev pour ^{95}Zr et de 0,16 Mev pour ^{95}Nb .

La source était sous forme de solution oxalique. Une partie de cette solution était évaporée jusqu'à disparition de fumées blanches, puis reprise par la solution nitrique voulue.

d) *Tritium.*

Les sources d'eau tritiée avaient été préparées à Saclay. Leur activité spécifique était de 2 mC/cm³. L'énergie maxima du spectre β^- de ^3H ($T_{\frac{1}{2}} = 12,46$ ans) est très faible : 0,018 Mev.

e) *Sulfate.*

La source de ^{35}S était en solution chlorhydrique N/100, d'activité spécifique 4 mC/g. La période de cet émetteur β^- est de 87,1 jours, et l'énergie maxima de son rayonnement est faible : 0,167 Mev. Dans les solutions sulfuriques, la concentration des ions Cl^- provenant de la source était négligeable par rapport à celle des ions SO_4^{--} .

§ 2. — Mesures et dosages

Les quantités de ^{147}Pm , ^{144}Ce (^{144}Pr), ^{95}Zr (^{95}Nb) et ^{35}S , étaient mesurées au compteur cloche de Geiger et Muller. La fenêtre de mica avait une épaisseur de 1.8 mg/cm^2 .

Afin de pouvoir comparer la quantité de radioélément adsorbé à la quantité restant en solution après l'expérience, on effectuait dans les mêmes conditions géométriques la mesure de l'activité déposée sur les surfaces adsorbantes et celle de l'activité d'une goutte de solution évaporée à sec sous une lampe à infra-rouges. Cette goutte, déposée sur une lame de verre couvre-objet, avait été rapidement pesée, et son activité, rapportée à l'unité de masse, permettait de connaître l'activité spécifique de la solution.

La concentration des solutions de samarium, de cérium ou de sulfate étant connue, l'activité spécifique de l'indicateur déterminait le rapport de marquage ; les quantités adsorbées étaient donc mesurées en valeur absolue. Par contre, la concentration absolue des solutions les plus diluées de ^{147}Pm , ^{144}Ce , ^{95}Zr , sans addition d'entraîneur, ne pouvait être évaluée que d'une manière approchée : nous avons déterminé le facteur géométrique du dispositif, mais les valeurs déduites des mesures de radioactivité ne peuvent tenir compte de la présence probable, dans les sources de produits de fissions, d'isotopes stables produits en terminaison de chaînes. La source de ^{144}Ce était même accompagnée, nous l'avons vu, d'une quantité pondérable de matière. Le prométhéum n'a pas d'isotope stable, mais on peut penser que la source de ^{147}Pm contient des isotopes d'autres lanthanides, tout au moins l'isotope ^{147}Sm , son descendant, qui est pratiquement stable ($T_{\frac{1}{2}} = 1,4 \cdot 10^{11}$ ans). Nous avons considéré que la concentration de l'ensemble de ces impuretés était aussi importante que celle du prométhéum lui-même. Mais l'incertitude de cette estimation a peu de conséquences, car l'intérêt principal de nombreux résultats réside dans leurs variations relatives ; par ailleurs, ceux qui ont servi de base à la discussion ont été obtenus avec des solutions d'entraîneur de concentration bien déterminée.

En raison de la très faible énergie des rayons qu'il émet ($E_m = 0,018$ Mev) l'activité de l'isotope ^3T était mesurée dans un compteur à scintillateur liquide, constitué par une solution de diphényloxazole (DPO) et de 1,4 bis 2 (5 phényloxazole) benzène (POPOP), dans les proportions respectives de 4 g et 100 mg pour 1 litre de toluène. Le dosage des solutions était effectué dans un appareil Tracerlab. $2,2 \text{ cm}^3$ de solution à doser étaient introduits dans $16,6 \text{ cm}^3$ de solution scintillante additionnés de $3,2 \text{ cm}^3$ d'alcool absolu rendant le mélange miscible. L'acti-

tivité adsorbée sur les lames de platine était mesurée en plaçant celles-ci au fond de la cuve de mesure contenant 20 cm³ de solution scintillante. Cette opération précédait de quelques jours celle de la mesure proprement dite, afin que l'échange entre les atomes H de la solution organique et le tritium adsorbé soit total. L'activité de ³H n'est en effet mesurable, avec le dispositif employé, que si les atomes radioactifs se trouvent au sein même du scintillateur.

§ 3. — Adsorbants

Nous avons étudié l'adsorption des divers radioéléments sur plusieurs surfaces : platine, or, argent, acier inoxydable, verre et chlorure de polyvinyle. Elles étaient constituées par des carrés de 1 cm de côté et d'une mince tige permettant de les fixer sur un moteur qui assurait l'agitation de la solution. Seules, les surfaces de verre, constituées par des lames couvre-objets en verre de Thuringe dont la moitié seulement était immergée, l'autre servant à leur fixation, avaient une aire de 1,6 cm².

Avant le lavage, l'acier inoxydable (Inox Ugine NS 225) subissait un polissage mécanique. Pour le lavage, nous avons évité d'employer des solvants organiques, généralement très adsorbables, dont un film aurait enduit le métal ou le verre, modifiant ainsi les processus que l'on se proposait d'étudier : SIEJKA et HAISSINSKY (4) ont montré que l'adsorption du radiocérium était bien plus élevée sur des surfaces ayant été mises en contact avec du benzène ou de l'éthanol, 10 à 17 fois pour le platine, 7 fois environ pour l'acier inoxydable. Les surfaces étaient nettoyées de la manière suivante :

- le platine et l'or, à l'acide nitrique concentré bouillant.
- l'argent, à l'acide chlorhydrique 5N, froid.
- le verre, au mélange sulfochromique.
- le chlorure de polyvinyle et l'acier, à l'eau distillée.

Elles étaient ensuite abondamment rincées.

Après que la lame ait été laissée en contact avec la solution, elle était rapidement rincée à l'eau distillée, et séchée. En comparant les mesures de l'activité de lames ainsi rincées et de lames simplement essorées au papier filtre, nous avons vérifié que le rinçage ne désorbait pas l'activité déposée.

Les rayons β émis par ¹⁴⁷Pm et ³⁵S étant peu énergiques, ils sont absorbés par l'épaisseur de 1/100 mm des lames de platine ou d'or,

(4) SIEJKA J. et HAISSINSKY M., J. chim. phys. 57, 1090 (1960).

par les lames couvre-objets et les lames d'acier. Seules les feuilles de 1/100 mm d'argent laissent traverser 20 % de l'intensité du rayonnement de ^{147}Pm . Lors de la mesure d'une face de la lame, on mesure donc également 20 % de l'activité de la surface opposée, et les résultats doivent être corrigés en conséquence.

Le rayonnement de ^{95}Zr (^{95}Nb) est également presque complètement absorbé, soit dans la proportion de :

- 94 % par le platine (1/100 mm).
- 93,5 % par l'or (1/100 mm).
- 78,5 % par l'argent (1/100 mm).
- 88,5 % par le verre.
- 97,5 % par le chlorure de polyvinyle.

Par contre le rayonnement très pénétrant de ^{144}Pr (3 Mev) n'est absorbé que de :

- 40,5 % par le platine (1/100 mm).
- 32,5 % par l'or (1/100 mm).
- 31 % par l'argent (1/100 mm).
- 43 % par le verre.
- 52 % par le chlorure de polyvinyle.

Tous les résultats seront exprimés en tenant compte de ces corrections.

CHAPITRE II

ÉTUDE CINÉTIQUE DE L'ADSORPTION ET DE LA DÉSORPTION DES CATIONS

§ 1. — Etude cinétique de l'adsorption

Pour chaque surface et dans chaque milieu, nous avons déterminé l'équilibre de partage de l'élément considéré entre la solution et la surface. Il correspond au palier de saturation sur la courbe représentant la quantité absorbée en fonction du temps.

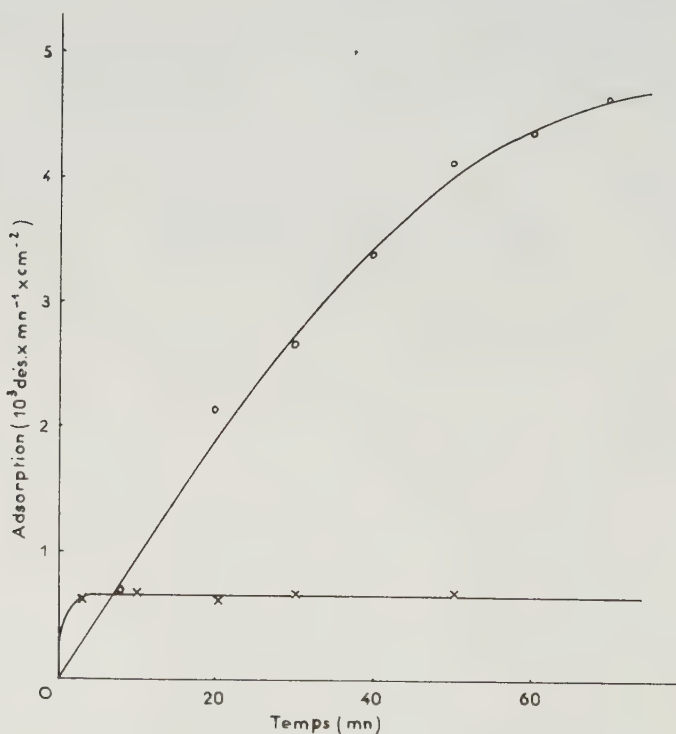


FIG. 2. — Cinétique d'adsorption du cérium (Acidité : HNO_3 , 10^{-3} N. Activité spécifique : $2 \cdot 10^5$ dés $\times$ mn⁻¹ $\times$ cm⁻³) : x lame nouvelle pour chaque point, O lame unique.

Pour étudier la cinétique du phénomène, une méthode consiste à plonger la lame dans la solution et à la retirer à intervalles de temps réguliers pour mesurer le dépôt. On peut aussi plonger une série de lames identiquement préparées pendant des durées de temps différentes dans plusieurs fractions de la même solution. Dans ce dernier cas, l'équilibre était rapidement atteint, généralement en moins de 2 ou 3 minutes. Dans le premier cas nous avons observé qu'au contraire, malgré la concordance de la première mesure avec la cinétique tracée comme précédemment, l'activité adsorbée continuait à croître, en atteignant parfois un pseudo-palier, situé toujours bien au-dessus de celui qu'on obtient directement (fig. 2). Le même phénomène fut observé par d'autres auteurs pour des éléments bien différents des terres rares ou du zirconium (niobium) : par ROUGÉE (5), LÉVU (6) pour le protactinium, par LAFLAMME (7), PAÏSS (8) pour le plutonium, et par SALAMA (9) pour le ruthénium. Les résultats que nous donnerons ont tous été obtenus avec des séries de lames différentes.

Tandis que la quantité adsorbée sur les métaux et sur le chlorure de polyvinyle atteint très rapidement son maximum puis reste constante, la quantité adsorbée sur le verre n'atteint l'équilibre qu'au bout de 60 minutes environ, et, jusque-là, elle ne suit pas une variation régulièrement croissante. La courbe représentant la quantité adsorbée en fonction du temps commence par un fort maximum, atteint avant 3 minutes, et se poursuit par une lente décroissance vers le palier d'équilibre (fig. 3-a). Les mêmes phénomènes se produisent si les lames sont nettoyées à l'acide nitrique ou à l'eau distillée au lieu du mélange sulfochromique. Par contre si, avant de les plonger dans la solution active, on laisse tremper les lames dans une solution de même acidité mais inactive pendant quelques heures, on observe ensuite sur les courbes une diminution nette du maximum initial, et même sa disparition lorsque les lames ont été traitées pendant 15 h (fig. 3-c). Dans l'acide nitrique concentré un traitement de 5 h. suffit pour obtenir le même résultat. Ces observations semblent montrer que l'adsorption rapide et importante du prométhéum sur le verre s'effectue simultanément avec une réaction inverse, bien plus lente, de désorption, favorisée par l'acidité de la solution. Cet effet disparaissant lorsque la lame a subi un traitement acide prolongé, on peut penser que la surface se modifie en présence de la solution acide jusqu'à un état d'équilibre moins adsorbant que son état initial.

(5) ROUGÉE C., Diplôme d'Etudes Supérieures. Paris (1958).

(6) LÉVU J., Diplôme d'Etudes Supérieures. Paris (1961).

(7) HAÏSSINSKY M. et LAFLAMME Y., J. chim. phys. **55**, 510 (1958).

(8) HAÏSSINSKY M. et PAÏSS J., J. chim. phys. **56**, 915, (1959).

(9) BELLONI J., HAÏSSINSKY M. et SALAMA H N., J. phys. chem. **63**, 8 81 (1959).

L'adsorption des divers radioéléments que nous avons étudiés est toujours difficilement reproductible, quelle que soit la surface. Nous avons donc, pour chaque résultat, répété plusieurs fois la même expérience. Nous estimons la précision de la moyenne des mesures ainsi

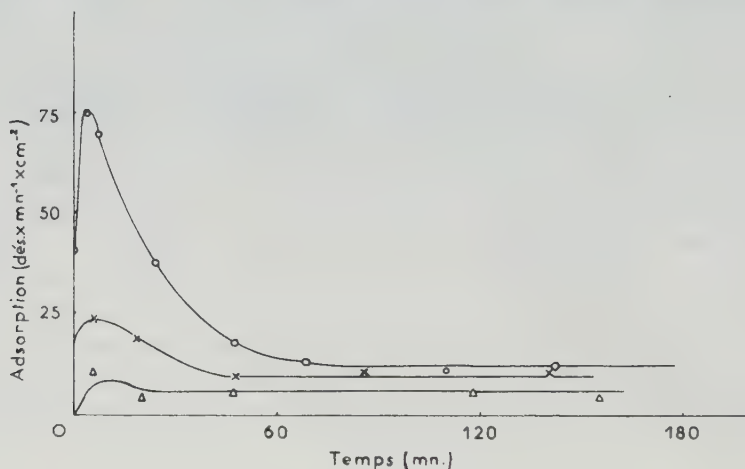


FIG. 3. — Cinétique d'adsorption sur le verre

- a — ○ sans traitement
- b — × après traitement de 1 h
- c — △ après traitement de 15 h

obtenue à $\pm 10 \%$, bien que nous ayons parfois trouvé des valeurs aberrantes s'éloignant notablement de la moyenne, surtout dans les solutions de pH élevé.

§ 2. — Etude cinétique de la désorption

Lorsqu'une lame de platine ou de chlorure de polyvinyle, en équilibre d'adsorption avec une solution d'acidité et de concentration en prométhéum ou cérium données, est ensuite plongée dans une solution d'acide nitrique, l'activité déposée décroît avec le temps en suivant sensiblement une loi exponentielle :

$$a_{\text{ads}}(t) = a_0 e^{-kt} \quad [1]$$

Indépendamment de l'acidité du milieu dans lequel le dépôt avait été adsorbé, celui-ci se désorbe d'autant plus vite que la solution nitrique est plus concentrée. Le temps au bout duquel la quantité adsorbée est à moitié redissoute est de 1 heure environ lorsque la solution est de

pH égal à 5 ou lorsqu'on désorbe dans l'eau distillée elle-même, tandis qu'il est inférieur à 2 minutes lorsque la solution nitrique est normale. D'autres auteurs ont également souligné la grande influence de l'acidité du milieu désorbant sur la vitesse de désorption (10-12).

§ 3. — Effet de la température sur les vitesses d'adsorption et de désorption

Lorsque la température des solutions de cérium ou de prométhéum est portée à 40° C ou 60° C, l'équilibre d'adsorption est aussi rapidement atteint qu'à température ambiante. Le phénomène a été observé en particulier dans les solutions 10^{-7} M en prométhéum (HNO_3 10^{-2} N) sur des surfaces de platine et de chlorure de polyvinyle, et dans des solutions 10^{-5} M en cérium (HNO_3 10^{-3} N) sur des surfaces de platine.

Dans chacun de ces cas, la vitesse d'adsorption est, quelle que soit la température, trop grande pour être évaluée, et l'énergie d'activation est soit nulle, soit inférieure à l'énergie minimum mesurable pour un pareil écart de température, que nous estimons égale à 0,5 kcal/mole.

Si la désorption est effectuée à 60° C, il ne semble pas que la vitesse de redissolution soit modifiée, k_{60} étant compris dans les marges d'erreurs de la valeur de k_{20} . L'énergie d'activation de désorption, si elle n'est pas nulle, est elle aussi trop faible pour être déterminée.

§ 4. — Réversibilité

Nous verrons que l'adsorption dépend principalement de deux facteurs : la concentration de l'adsorbat, le pH de la solution. Nous avons étudié la réversibilité de la réaction par rapport à chacun d'eux.

Si une lame de platine A, en équilibre d'adsorption avec une solution de concentration a , est plongée dans une solution de même pH mais de concentration plus élevée b , le dépôt s'accroît jusqu'à atteindre la quantité adsorbée par une lame B directement plongée dans la solution b . Si l'on plonge cette lame B dans la solution a , son activité décroît, et tend vers celle de A, mais après une heure lui est encore légèrement supérieure.

(10) DLOUHY Z. et MALY J., 2nd U. N. Internat. Conf. on Peaceful Uses of Atom. Energy, P/2096 (1958).

(11) KULESHOV I. M. et NAUMOVA A. F., J. chim. phys. russe 32, 62 (1958).

(12) TOMPKINS P.C. et BIZZELL O., Ind. and Eng. Chem. 42, 1469, 1475, (1950).

De même, lorsqu'on intervertit deux lames de platine, qui étaient en contact avec deux solutions de même concentration, mais dont l'une est normale en acide nitrique et l'autre de normalité 10^{-4} , chacune adsorbe finalement la même quantité que si elle avait été directement mise en contact avec la dernière solution.

L'adsorption du prométhéum et du cérium semble donc complètement réversible quant aux facteurs pH et concentration de l'adsorbat.

CHAPITRE III

EFFET DU PH SUR L'ADSORPTION DES CATIONS

§ 1. — Prométhéum

La concentration à laquelle ont été effectuées toutes les expériences à pH variable était de 40.000 dés/mn. g au compteur, soit $5 \cdot 10^{-9}$ M. Les quantités adsorbées étaient toujours extrêmement faibles, 0,008 % seulement du prométhéum contenu dans 10 cm³ de solution à pH 3 (HNO₃) pour 1 cm² de surface apparente de platine. L'appauvrissement de la solution, du fait de l'adsorption, était donc négligeable

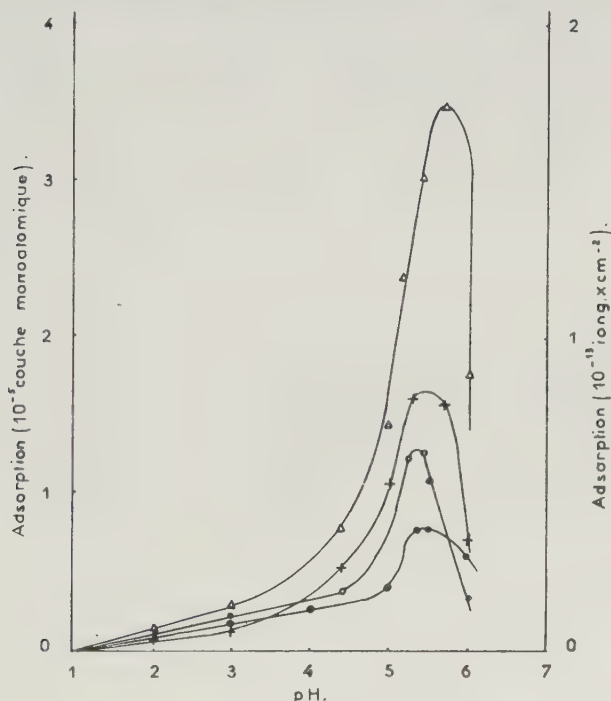


FIG. 4. — Adsorption de Pm^{III} en fonction du pH :
• platine, ○ argent, + acier inoxydable, Δ chlorure de polyvinyle.

et la concentration à l'équilibre identique à celle de la solution initiale, même après une série d'expériences.

L'acidité des solutions a une grande influence sur l'adsorption du prométhéum. Les courbes représentant la quantité adsorbée en fonction du pH ont la même forme pour les différentes surfaces (fig. 4). A la concentration indiquée, l'adsorption n'est mesurable qu'aux acidités inférieures à 10^{-1} N. D'une manière générale la quantité adsorbée croît avec le pH. Mais après un maximum situé à $\text{pH} \simeq 5,6$, elle décroît pour toutes les surfaces très rapidement. Les surfaces se placent ainsi dans l'ordre des adsorbabilités croissantes :

platine, argent, acier inoxydable et chlorure de polyvinyle.

Dans les solutions chlorhydriques de prométhéum, les quantités adsorbées sur platine et sur chlorure de polyvinyle augmentent également avec le pH. Les résultats, cependant moins nombreux que pour les solutions nitriques, montrent que l'adsorption de Pm^{III} est environ deux fois moins importante en présence de Cl^- que de NO_3^- .

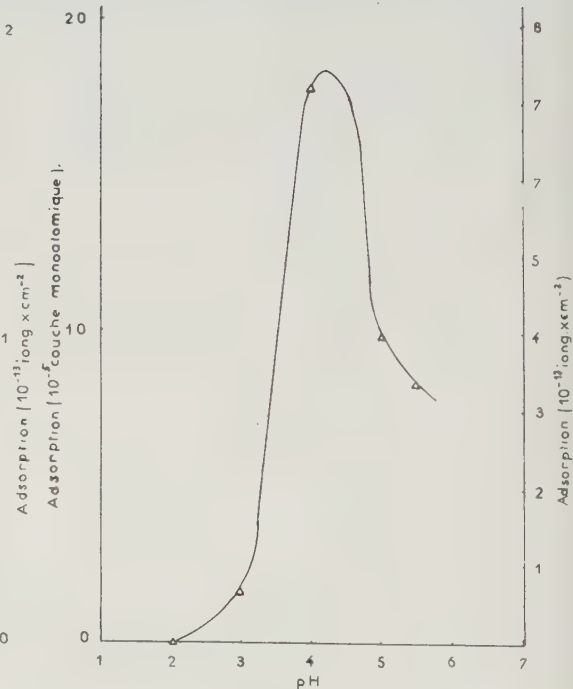
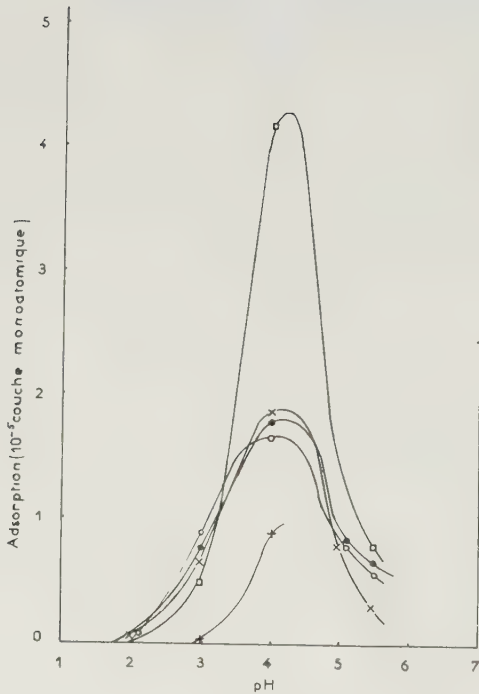


FIG 5 a. Adsorption de Ce^{III} en fonction du pH : + acier inoxydable, x or, O argent : ● platine, □ verre.

FIG 5 b. Adsorption de Ce^{III} en fonction du pH : △ Chlorure de polyvinyle.

§ 2. — Cérium

Les solutions de diverses acidités (HNO_3) avaient une même concentration, égale à $8 \cdot 10^{-7}$ M.

Les courbes d'adsorption du cérium en fonction du pH ont une forme analogue à celles qui représentent l'adsorption du prométhéum (fig. 5). Mais le maximum se situe à un pH inférieur : pH 4,5. Dans l'ordre croissant des adsorbabilités, les surfaces sont ainsi classées : acier inoxydable, platine, or, argent, verre et chlorure de polyvinyle.

§ 3. — Zirconium (niobium)

Nous n'avons pas pu étudier l'adsorption du zirconium et niobium aux pH supérieurs à 2, par suite de l'hydrolyse très accentuée et bien connue des deux éléments (13). En effet au moment de la préparation des solutions, le sel marqué par ^{95}Zr et ^{95}Nb ne se redissolvait pas dans les solutions nitriques moins concentrées que 10^{-2} N.

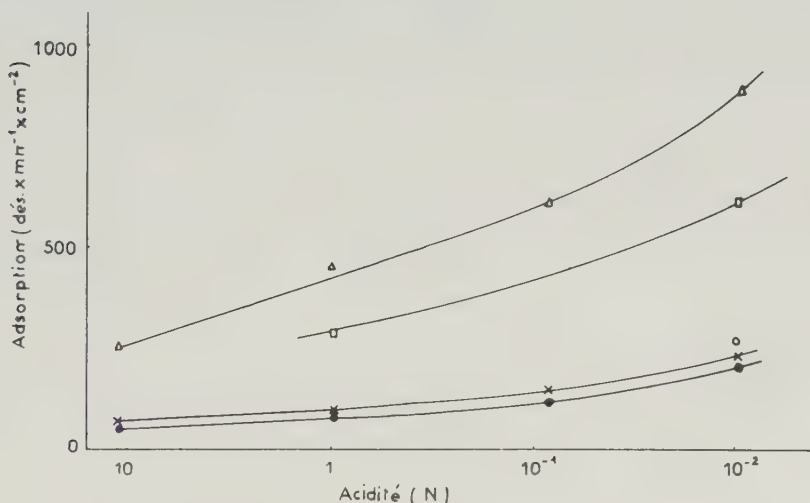


FIG. 6. — Adsorption de Zr(Nb) en fonction du pH : ● platine, × or, ○ argent, □ verre, Δ Chlorure de polivinyle.

Dans le domaine étudié, soit de 11 N à 10^{-2} N, les quantités adsorbées augmentent, comme dans les cas précédents dans le même sens que le pH (fig. 6). Cependant, en milieu nitrique concentré, même 11 N,

(13) STARIK I.E., SKULSKY I.A. et IURTOV A.I., Radiokhimiya. I, 66 (1959) ; STARIK I.E. et SKULSKY I.A., id — I, 77 (1959).

elles ne sont pas nulles. A 11 N, 0,1 % de l'activité totale contenue dans les 10 cm³ de la solution est adsorbé sur 1 cm² de chlorure de polyvinyle, tandis qu'à pH 2 le pourcent déposé est de 0,36 % sur cette surface, 0,24 % sur le verre et 0,08 % sur le platine. Remarquons que le mélange zirconium-niobium est environ 20 fois plus adsorbable que le prométhéum. Dans des solutions identiques, et à des concentrations comparables, le pourcent adsorbé sur le platine par rapport à l'activité de 10 cm³ de solution est de 0,04 % pour ⁹⁵Zr-⁹⁵Nb et 0,002 % pour ¹⁴⁷Pm à pH 1 (HNO₃), et de 0,08 % et 0,004 % respectivement à pH 2 (HNO₃). En général, l'adsorption croît avec l'ordre suivant des surfaces :

platine, or, argent, verre, chlorure de polyvinyle. Les mesures ne furent effectuées pour l'argent qu'à pH 2, et pour le verre qu'à pH 2 et 1 N.

L'activité spécifique de toutes les solutions était de 2,7. 10⁴ dés/mn. g au compteur et correspond à une concentration approximative de 1,4.10⁻¹⁰ M en ⁹⁵Zr et 7.10⁻¹¹ M en ⁹⁵Nb.

CHAPITRE IV

ISOTHERMES D'ADSORPTION DES CATIONS

§ 1. — Isothermes

a) *Prométhéum-Cérium.*

Excepté dans les expériences concernant l'influence du facteur température, nous avons opéré à température ambiante, soit 20 ± 2 °C.

Le pH, identique pour toutes les solutions de diverses concentrations, fut choisi en tenant compte des résultats concernant la variation de la quantité adsorbée en fonction de l'acidité. Il était préférable, en particulier, d'éviter autant que possible les phénomènes d'hydrolyse tout en opérant à un pH suffisamment élevé, afin que l'adsorption demeure mesurable dans un domaine de concentration plus étendu. Les solutions de prométhéum avaient donc une acidité de 10^{-2} N (HNO_3) et celles de cérium une acidité de 10^{-3} N (HNO_3). Cependant certaines considérations sur lesquelles nous reviendrons nous ont conduite à étudier aussi l'isotherme d'adsorption du prométhéum à une acidité plus grande : HNO_3 0,5 N.

Le domaine étudié comprend, pour le cérium, les concentrations comprises entre $3,5 \cdot 10^{-8}$ et $3,5 \cdot 10^{-4}$ M, les mesures sur les solutions les plus concentrées ayant été effectuées par addition de cérium inactif aux solutions de l'indicateur radioactif ^{144}Ce . Pour le prométhéum, l'isotherme obtenue avec ^{147}Pm dont la concentration variait de 10^{-10} à 10^{-7} M environ, a été complétée par des mesures effectuées sur des solutions 10^{-7} à 10^{-1} M en samarium marqué par ^{147}Pm . Dans un étroit domaine de part et d'autre de 10^{-7} M, les mesures concernant les solutions avec ou sans entraîneur sont identiques.

Tracées en coordonnées logarithmiques, les isothermes d'adsorption de Pm (Sm) et Ce sur le platine sont linéaires aux faibles concentrations mais s'incurvent vers un palier de saturation aux concentrations les plus élevées (fig. 7, 8). Elles ne correspondent donc pas à l'isotherme de Freundlich, mais suggèrent une variation du type de Langmuir. L'étendue du domaine de concentration étudié rend vaine l'habituelle véri-

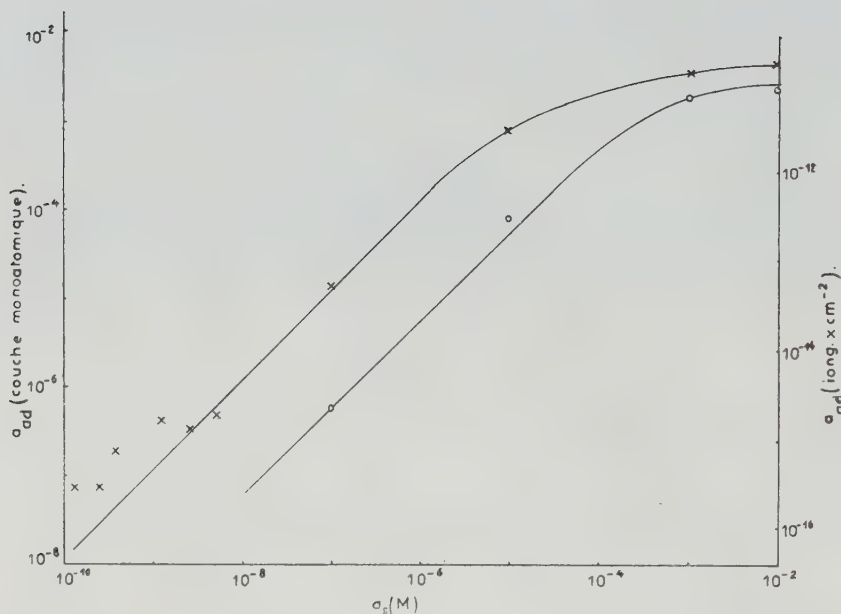


FIG. 7. — Isothermes d'adsorption de Pm sur platine (Coeff. de rugosité : 1,5)
 $\times$ HNO_3 10^{-2} N ; $\circ$ HNO_3 0,5 N.

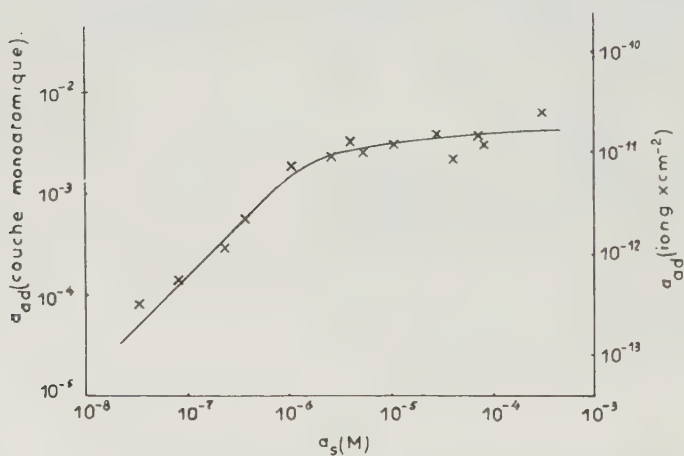


FIG. 8. — Isotherme d'adsorption de Ce sur platine (Coefficient de rugosité : 1,5).
 Acidité : HNO_3 10^{-3} N.

fication graphique ; mais le calcul numérique montre que les valeurs obtenues concordent d'une façon satisfaisante avec l'isotherme de Langmuir :

$$a_{\text{ads}} = \frac{a_m b a_s}{1 + b a_s} \quad [2]$$

où a_s est la concentration de l'adsorbat et a_{ads} la quantité adsorbée, si l'on choisit pour les constantes a_m et b les valeurs :

$$\begin{aligned} a_m &= 1,7 \cdot 10^{-11} \text{ iong/cm}^2 \text{ ou } 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ couche monoatomique} \\ b &= 4 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \end{aligned} \quad [3]$$

pour le prométhéum ($r_{Pm}^{3+} = 0,98 \text{ \AA}$), et

$$\begin{aligned} a_m &= 1,3 \cdot 10^{-11} \text{ iong/cm}^2 \text{ ou } 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ couche monoatomique} \\ b &= 2,8 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \end{aligned} \quad [4]$$

pour le cérium ($r_{Ce}^{3+} = 1,02 \text{ \AA}$). Nous avons admis pour la surface de platine un coefficient de rugosité égal à 1,5 (14).

En milieu plus acide, HNO_3 0,5 N, l'adsorption du prométhéum (samarium) sur platine suit une isotherme de même forme, que l'on peut définir par les constantes :

$$\begin{aligned} a_m &= 1,4 \cdot 10^{-11} \text{ iong/cm}^2 \text{ ou } 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ couche monoatomique} \\ b &= 2 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \end{aligned} \quad [5]$$

Au palier de saturation, la quantité adsorbée maxima a_m est très peu différente de la valeur de a_m obtenue à pH 2. Par contre, aux faibles concentrations, lorsque $b \cdot a_s$ est négligeable par rapport à 1, et qu'on peut écrire :

$$a_{ads} = a_m b a_s \quad [6]$$

la quantité adsorbée, proportionnelle à b , est environ 20 fois plus élevée à l'acidité de 10^{-2} N qu'à celle de 0,5 N (HNO_3).

C'est aux limites du domaine étudié que les valeurs mesurées concordent le moins bien avec les valeurs calculées, car l'activité adsorbée est dans ces deux cas extrêmes, la plus faible. En effet, aux concentrations inférieures, elle diminue linéairement avec a_s , et aux concentrations les plus élevées l'activité spécifique due à l'indicateur radioactif ne peut être accrue au-delà d'une certaine limite $a_s(\text{lim.})$; or en cette partie de l'isotherme le pourcent adsorbé est inversement proportionnel à la concentration :

$$\frac{a_{ads}}{a_s} \simeq \frac{a_m}{a_s} \quad [7]$$

et comme la méthode de marquage implique que :

$$\frac{*a_{ads}}{*a_s} = \frac{a_{ads}}{a_s} \quad [8]$$

il en résulte que la quantité de radioindicateur adsorbé est elle-même inversement proportionnelle à a_s lorsque :

$$*a_s = *a_s(\text{lim}) = C^{\text{te}} \quad [9]$$

$$*a_{\text{ads}} = *a_s(\text{lim}) \cdot a_m \cdot \frac{1}{a_s} \quad [10]$$

En particulier lorsque $a_s = 10^{-1}$ M, la mesure de la quantité adsorbée est entachée d'une erreur importante. Mais nous savons que cet erreur est par excès, et qu'à 10^{-1} M le recouvrement de la surface est inférieur à 10^{-2} couche.

Nous avons également déterminé les isothermes d'adsorption du prométhéum sur d'autres surfaces que le platine. L'acidité était HNO_3 10^{-2} N. Les isothermes ont la même forme que lorsque l'adsorbant est le platine (fig. 9). Seules les constantes diffèrent, mais elles

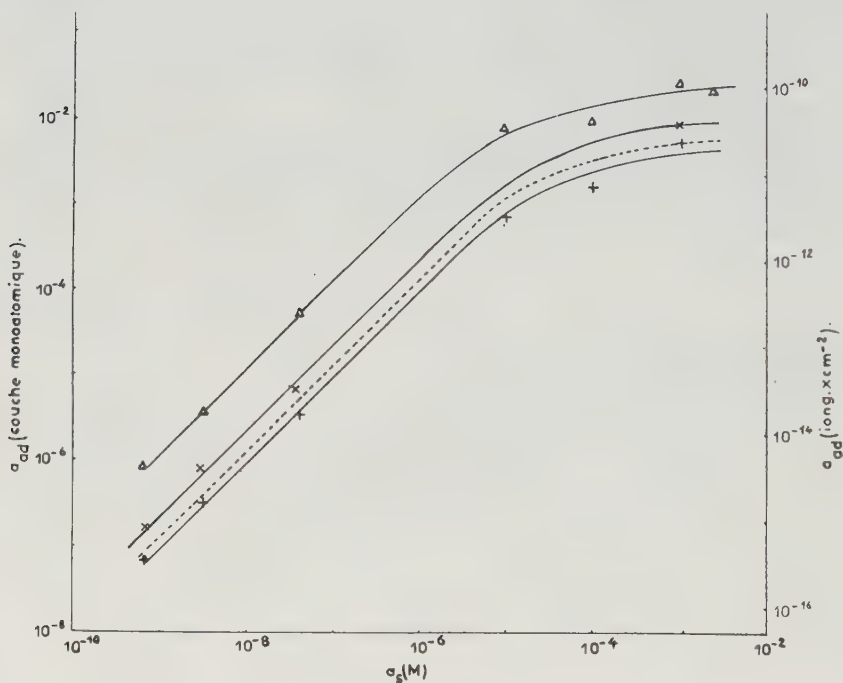


FIG. 9. — Isothermes d'adsorption (par unité d'aire apparente) de Pm sur diverses surfaces (Acidité : HNO_3 10^{-2} N) : + acier inoxydable, x or, Δ chlorure de polivinyle —. En tireté l'isotherme d'adsorption (par cm^2 apparent) sur le platine dans le même milieu.

sont proportionnelles aux précédentes et tout se passe comme si les pouvoirs adsorbants par unité d'aire géométrique des surfaces étaient dans les rapports :

platine :	1
or	1,6
acier inoxydable	0,8
chlorure de polyvinyle	10

b) *Tritium*.

Les résultats sur l'adsorption des ions hydrogène marqués par $^3\text{T}^+$ sont très fragmentaires, en raison d'une part des fortes activités spécifiques ($0,2 \text{ mC/cm}^3$) des solutions que nécessitait la méthode, et d'autre part des conclusions mêmes de la discussion de ces résultats.

Le domaine étudié est compris entre les concentrations 10^{-6} N et 1 N . La figure 10 représente les variations de la quantité d'ions hydrogène adsorbés sur le platine en fonction de la concentration $[\text{H}^+]$; cette quantité adsorbée est calculée d'après les mesures de l'activité du tritium adsorbé sur les lames.

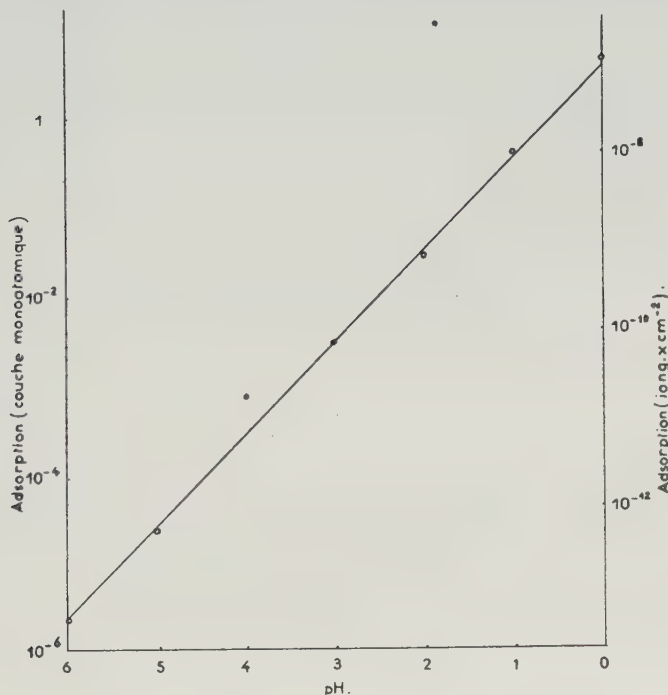


FIG. 10. — Adsorption du tritium sur le platine.

Nous discuterons sur la validité de ce calcul. Notons seulement que sur la figure 10, en coordonnées logarithmiques, l'isotherme paraît

représenter une variation linéaire avec un coefficient égal à l'unité, c'est-à-dire que la quantité adsorbée est proportionnelle à la concentration; à la concentration la plus élevée, 1 N, elle est de $1,15 \cdot 10^{-7}$ éq.g/cm².

§ 2. — Effet de la température sur l'adsorption en équilibre

Les expériences d'adsorption effectuées sur le platine et le chlorure de polyvinyle dans des solutions 10^{-7} M en prométhéum (HNO_3 10^{-2} N) et sur le platine dans des solutions 10^{-5} M en cérium (HNO_3 10^{-3} N) montrent que les quantités adsorbées à l'équilibre sont, dans les limites de précision de nos mesures, indépendantes de la température entre 20 et 60° C. Il n'est donc pas possible de calculer la valeur de la chaleur d'adsorption. On peut seulement estimer qu'en valeur absolue elle n'est pas supérieure à 0,5 kcal/mole environ.

CHAPITRE V

ADSORPTION PRÉALABLE DE CATIONS ÉTRANGERS SUR LE PLATINE

Nous avons tenté, dans les expériences qui suivent, de saturer préalablement la surface adsorbante, en la laissant en contact avec une solution concentrée d'un cation étranger. Nous avons comparé ensuite les quantités de prométhéum adsorbé sur des lames ainsi préparées à celles qui s'adsorbent sur des lames n'ayant subi aucune préparation.

a) Or.

La solution d'or avec laquelle les lames de platine étaient d'abord mises en contact était de concentration 10^{-2} M, et d'acidité 10^{-2} N (HCl). Elle était marquée par ^{198}Au , émetteur β^- et son activité spécifique était de $2,5 \mu\text{C}/\text{cm}^3$. La période de ^{198}Au étant relativement brève, 2,7 j, son activité était pratiquement nulle au bout de 15 jours.

Dans ces conditions, 1 cm^2 de platine adsorbe environ $2,5 \cdot 10^{-9}$ iong d'or, soit l'équivalent d'une couche monoatomique ($r_{\text{Au}^+} = 1,37 \text{ \AA}$). Il semble que cette adsorption soit irréversible : en effet l'on n'observe aucune désorption, même partielle, de la quantité adsorbée lorsque la lame est plongée dans une solution chlorhydrique 10^{-2} N.

Au bout de deux semaines les lames qui avaient été mises en contact avec la solution d'or étaient devenues inactives. Elles étaient alors plongées dans une solution $2 \cdot 10^{-7}$ M en prométhéum, d'activité spécifique $8,8 \cdot 10^3 \text{ dés/mn.mg}$ et d'acidité 10^{-2} N en HCl comme la première solution.

Les quantités de prométhéum adsorbées à l'équilibre sur le platine recouvert d'environ une couche d'ions d'or, correspondent à une activité de $2.500 \text{ dés/mn.cm}^2$, alors que sur le platine elles correspondent à $1.000 \text{ dés/mn.cm}^2$.

b) Chrome.

Dans le cas où les feuilles de platine ont été préalablement mises en contact avec une solution 10^{-1} M en trichlorure de chrome (HCl 10^{-2} N) pendant 24 heures, elles adsorbent moins de prométhéum que

des lames plongées directement dans la solution $2 \cdot 10^{-7} \text{M}$ en prométhéum ($\text{HCl } 10^{-2} \text{N}$). Les premières adsorbent une quantité correspondant à 700 dés/mn. cm^2 , et les secondes une quantité correspondant à $1.000 \text{ dés/mn. cm}^2$.

c) *Ruthénium*.

Des lames de platine, en équilibre d'adsorption avec une solution chlorhydrique de pH 2 et de concentration égale à 10^{-2}M en ruthénium, adsorbent, suivant SALAMA (9), environ deux couches monoatomiques de ruthénium, selon un processus partiellement irréversible.

Lorsque ces lames sont ensuite mises en contact avec la solution $2 \cdot 10^{-7} \text{M}$ en prométhéum, elles adsorbent une quantité de prométhéum correspondant à $1.400 \text{ dés/mn. cm}^2$, soit 1,4 fois plus que les lames directement plongées dans la même solution.

En conclusion, l'adsorption préalable de cations étrangers n'empêche pas l'adsorption du prométhéum. Au contraire, elle est accrue par la présence, sur le platine, d'une ou deux couches monoatomiques de ruthénium ou d'or. Ceci tient peut-être au mécanisme d'adsorption de ces deux éléments : il est complètement ou partiellement irréversible et les quantités adsorbées sont assez importantes. L'or étant un métal noble comme le ruthénium, il est probable que, selon l'hypothèse émise par SALAMA (9) pour ce dernier, l'adsorption des deux éléments est suivie d'un déplacement électrochimique du platine. Dans ce cas l'adsorption du prométhéum sur des lames recouvertes d'un film d'or ou de ruthénium devrait être du même ordre de grandeur que l'adsorption sur des feuilles d'or même. Or la quantité adsorbée est, par rapport au platine, 2,4 fois plus grande dans le premier cas et 1,6 fois plus seulement dans le second.

Des expériences similaires de ERWALL (15) il ressort que l'anion phosphate s'adsorbe également environ deux fois plus sur l'acier inoxydable recouvert d'un film d'or que sur l'acier lui-même.

L'adsorption préalable de chrome sur le platine abaisse légèrement l'adsorption de prométhéum, mais ne l'empêche pas. Il est probable que les ions du prométhéum s'échangent avec les ions du chrome pour occuper les sites de la surface.

(15) ERWALL L. G., Sec. U. Nat. Intern. Conf. Peaceful Uses of At. En. P/165 (1958).

CHAPITRE VI

CINÉTIQUE DE L'ADSORPTION ET DE LA DÉSORPTION DE L'ION SULFATE

§ 1. — Cinétique de l'adsorption

Nous avons essentiellement étudié l'équilibre d'adsorption des ions sulfate entre des feuilles de platine et des solutions d'acide sulfurique de diverses normalités. Dans une solution de concentration en ions sulfate donnée, une série de lames était laissée en contact avec la solution pendant des durées de temps régulièrement croissantes.

Après 5 minutes, la valeur de la quantité adsorbée est comprise dans les limites de précision de sa valeur à l'équilibre. La saturation est donc assez rapidement atteinte.

La quantité adsorbée à l'équilibre, dont nous avons étudié la variation en fonction de la concentration $[\text{SO}_4^-]$, résulte de la moyenne des mesures effectuées pour des temps supérieurs à 5 minutes. Nous estimons la précision de cette valeur moyenne à $\pm 10\%$.

§ 2. — Cinétique de la désorption. Réversibilité

La désorption des ions sulfate liés à la surface de platine fut étudiée avec, comme agent désorbant, l'eau tridistillée presque exclusivement.

Les valeurs des quantités déposées dans le cas où, après l'expérience, la lame était rincée à l'eau, et dans celui où elle n'était qu'essorée au papier filtre étant dans le rapport de 1 à 10 environ, le problème se posait de savoir si les ions sulfate se désorbaient dans l'eau à une vitesse suffisamment grande pour causer une telle différence entre les deux méthodes de mesure.

Une lame ayant atteint l'équilibre d'adsorption dans une solution 1 N en ions SO_4^- et d'activité spécifique $80\ \mu\text{C/g}$, était essorée au papier filtre, et son dépôt mesuré. Elle était ensuite plongée dans de l'eau tridistillée pendant de courts intervalles de temps et chaque fois son

activité était mesurée. La valeur de celle-ci, après que la lame ait été seulement essorée, était toujours de l'ordre de 10 fois celle de l'activité après que la lame ait été rincée une première fois. L'activité décroît ensuite lentement en fonction du temps de contact de la lame avec l'eau de rinçage (fig. 11). Après la désorption des 9/10^e du dépôt, qui

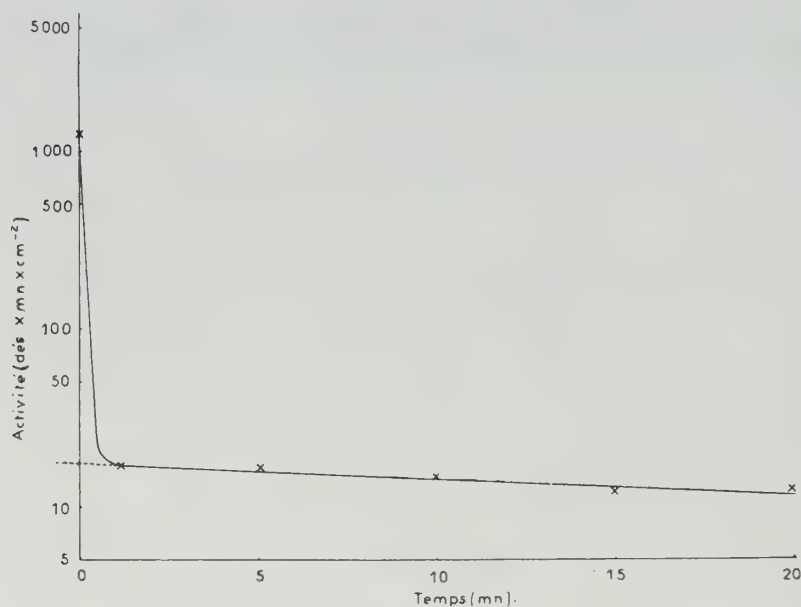


FIG. 11. — Désorption de $\text{SO}_4=$ du platine.

est obtenue en 1 minute au plus, le temps nécessaire pour obtenir la désorption de la moitié de la quantité encore adsorbée est de 20 minutes environ. Si l'on admet que les ions $\text{SO}_4=$ sont tous liés à la surface par des forces de même nature, la loi de désorption devrait être exponentielle en fonction du temps, et la quantité réellement adsorbée celle que l'on obtient par extrapolation de la courbe de désorption, au temps $t = 0$. La différence entre la valeur extrapolée et celle que l'on mesure représente, semble-t-il, les ions contenus dans l'infime fraction de solution qui reste, malgré l'essorage, adhérente à la surface, par exemple dans ses pores. En effet le pourcentage adsorbé étant très faible ($5.10^{-6} \%$ par rapport à 10 g de solution 1N) l'activité spécifique de la solution devait être très élevée, et $2,7.10^{-2}$ mg de solution suffiraient à donner à la surface une activité correspondant à 10 fois la quantité adsorbée après rinçage.

La quantité adsorbée qui est mesurée sur une lame rincée, après expé-

rience, avec de l'acide sulfurique 1N, est la même que celle qui est mesurée sur une lame rincée à l'eau tridistillée.

La désorption des ions SO_4^- dans l'eau tridistillée peut être considérée comme une indication en faveur de la réversibilité de l'adsorption du sulfate quant à sa concentration.

CHAPITRE VII

ISOTHERME D'ADSORPTION DE L'ION SULFATE

L'isotherme d'adsorption des ions sulfate sur le platine a été déterminée à la température ambiante, soit 20 ± 2 °C. Les solutions étaient plus ou moins concentrées en acide sulfurique. Une variation de la concentration du sulfate, $[\text{SO}_4^-]$, entraînait donc celle du pH, mais nous n'ajoutions pas d'acide, comme dans le cas de l'adsorption du prométhéum et du cérium, afin de maintenir la concentration des ions hydrogène $[\text{H}^+]$ constante. Au contraire, nous avons évité d'introduire dans la solution un autre anion, dont l'adsorption aurait pu être compétitive. Ainsi, de même que pour l'isotherme d'adsorption de Pm^{III} ou Ce^{III} la concentration des ions H^+ était constante et la concentration des anions NO_3^- variable, dans le cas présent la solution ne contenait aucun autre anion que SO_4^{--} et le pH était variable.

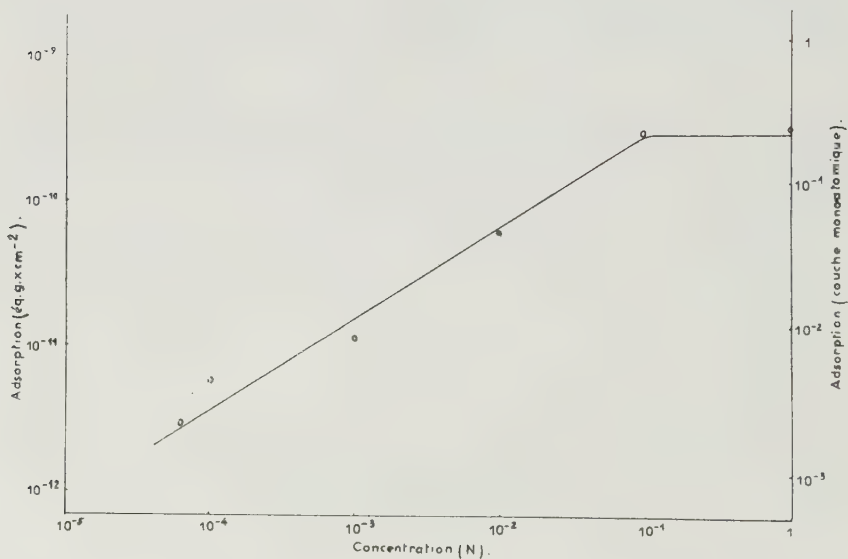


FIG. 12. — Isotherme d'adsorption de SO_4^{--} sur le platine (Coefficient de rugosité: 1,5).

La concentration du sulfate variait entre 6.10^{-5} et 1N. L'activité spécifique de la solution 6.10^{-5} N était de $4 \mu\text{C/g}$ environ. Elle devait être considérablement accrue, à $80 \mu\text{C/g}$, pour la solution 1N. En effet, en raison de la forme même de l'isotherme, le pourcentage adsorbé sur le platine qui est de $0,007 \text{ ‰}$ par cm^2 , par rapport à 10 g de solution 6.10^{-5} N, n'est plus que de 5.10^{-5} ‰ par cm^2 , par rapport à 10 g de solution 1N.

Tracée en coordonnées logarithmiques, la variation de la quantité adsorbée sur le platine en fonction de la concentration montre (fig. 12) qu'au-dessous de 10^{-1} N, soit 5.10^{-2} M, elle suit une isotherme de Freundlich avec un exposant : $\frac{1}{n} = 0,6$; au delà de 10^{-1} N, elle tend vers la saturation, de même que dans une isotherme de Langmuir où la constante a_m aurait pour valeur $a_m = 4.10^{-10}$ éq. g/cm². Ces deux caractéristiques suggèrent de représenter le phénomène par une isotherme du type proposé par SIPS (16) :

$$a_{\text{ads}} = \frac{A \cdot a_s^{\frac{1}{n}}}{B + a_s^{\frac{1}{n}}} \quad [11]$$

relation dans laquelle les constantes seraient :

$$\begin{aligned} \frac{1}{n} &= 0,6 \\ A &= a_m = 2,66.10^{-10} \text{ éq. g/cm}^2 \\ B &= 0,25. \end{aligned} \quad [12]$$

La saturation de la surface est atteinte avec $4,0.10^{-10}$ éq. g/cm². Si le rayon de l'ion cristallographique SO_4^{--} est de $2,41 \text{ \AA}$ (17), et le facteur de rugosité de 1,5, la surface occupée par les ions adsorbés est au maximum de : $2,03.10^{-1} \text{ cm}^2$, donc d'un cinquième environ d'une couche monoatomique.

La quantité de cations adsorbés était, à saturation, de $1,7.10^{-11}$ ion g/cm² pour Pm^{III} ou de $1,3.10^{-11}$ ion g/cm² pour Ce^{III} . Ces résultats concernaient des solutions nitriques. Il était donc intéressant de mesurer également l'adsorption des lanthanides en milieu sulfurique, puis de comparer l'adsorption des cations à celle des anions.

(16) SIPS R., J. chem. phys. 16, 490 (1948).

(17) ZACHARIASEN W. H. et ZIEGLER G. E., Z. Krist. 81, 92 (1932).

CHAPITRE VIII

ÉTUDE SIMULTANÉE DE L'ADSORPTION CATIONIQUE ET DE L'ADSORPTION ANIONIQUE

Les anions et les cations d'une solution de prométhéum (samarium) en milieu sulfurique peuvent être marqués respectivement par les isotopes radioactifs ^{35}S et ^{147}Pm . Cependant les rayonnements β^- émis par chacun d'eux sont d'énergie maxima comparable. Aussi, à la détection simultanée des activités de ces deux radioéléments dans la même solution et sur les mêmes surfaces adsorbantes, nous avons préféré la mesure de l'adsorption de chacun, dans deux séries de solutions identiques. Pratiquement, une solution inactive, de pH (H_2SO_4) et de concentration en sulfate de samarium donnés, était partagée en deux fractions égales. Chacune d'elle était ensuite marquée, l'une par l'isotope ^{35}S , l'autre par l'isotope ^{147}Pm .

Le choix du pH et de la concentration en sulfate de samarium de la solution fut dicté par les considérations suivantes : nous avons voulu éviter autant que possible les phénomènes d'hydrolyse, tout en introduisant dans la solution la quantité minima d'acide sulfurique libre : en effet, l'adsorption anionique et l'adsorption cationique, pour être comparables, devaient être mesurées avec des concentrations en ions sulfate et en ions de prométhéum (samarium) aussi voisines que possible ; la différence entre ces deux concentrations, qui est égale à l'acidité $[\text{H}^+]$ de la solution, devait donc être la plus petite possible.

L'acidité était donc de 10^{-3} N, et la concentration en sulfate de samarium de 10^{-2} M. Si l'on suppose que la charge des ions de samarium était $+3$, la normalité en ions Sm^{3+} de la solution était égale à $6 \cdot 10^{-2}$ N et pratiquement la même que celle des ions SO_4^{--} , égale à $6 \cdot 10^{-2} + 10^{-3}$ N. Il faut aussi noter que, dans les conditions choisies, l'adsorption des ions hydrogène peut être considérée comme négligeable en regard de l'adsorption des autres cations.

À la concentration de $6 \cdot 10^{-2}$ N en sulfate et en samarium, la quantité d'anions adsorbés par cm^2 de platine est de $2,05 \cdot 10^{-10}$ éq. g. tandis que la quantité de cations adsorbés sur la même surface est de

$3,3 \cdot 10^{-10}$ éq. g. Il était très difficile d'effectuer d'autres mesures dans des solutions plus concentrées en ions des deux signes. Les isothermes montrent en effet que le pourcent adsorbé décroît en fonction de la concentration et, bien que l'activité spécifique des solutions fût la plus grande possible, l'activité adsorbée était trop faible pour permettre une comparaison valable des quantités de sulfate et de samarium adsorbées.

Notons qu'à la concentration de $6 \cdot 10^{-2}$ N, l'adsorption des anions sulfate en présence des ions H^+ était de $2,6 \cdot 10^{-10}$ éq.g/cm², alors qu'en présence des ions de Pm^{III} elle est de $2,05 \cdot 10^{-10}$ éq.g/cm². Il ne semble pas que la nature du cation intervienne comme un facteur important pour l'adsorption de l'anion.

CHAPITRE IX

DISCUSSION

Les résultats expérimentaux conduisent aux principales conclusions suivantes :

§ 1. — Effet de la température. Réversibilité

L'adsorption du prométhéum en solution nitrique ou chlorhydrique, et du cérium en solution nitrique sur diverses surfaces est une réaction très rapide et, semble-t-il, réversible. Les énergies d'activation de l'adsorption sur le platine et sur le chlorure de polyvinyle, et du phénomène inverse, la désorption, sont toutes deux plus faibles que la sensibilité de mesure de la méthode employée. La chaleur d'adsorption du prométhéum et du cérium sur le platine et le chlorure de polyvinyle, en milieu nitrique, est également trop faible pour être mesurée. Certaines expériences ont été répétées par SIEJKA (4) et ont été confirmées : l'équilibre d'adsorption du radiocérium sur le platine et le chlorure de polyvinyle est atteint très rapidement et est indépendant de la température entre 0 et 50 °C.

Les valeurs de la chaleur d'adsorption et des énergies d'activation d'adsorption et de désorption étant très faibles, il n'est pas possible de comparer ces diverses grandeurs. Mais la limite supérieure même, de quelques centaines de calories par mole, que la précision de la méthode permet de leur fixer, fait supposer qu'il ne s'agit pas d'une chimisorption, mais plutôt de la saturation de forces physiques. La réversibilité et la rapidité du phénomène sont également en faveur de ce point de vue, tout au moins dans le cas du platine ainsi que du chlorure de polyvinyle, adsorbants de natures pourtant bien différentes.

§ 2. — Nature de la surface adsorbante

D'une manière générale, à la température ambiante à laquelle elles ont été étudiées, toutes les surfaces présentent des propriétés adsor-

bantes qui varient d'une façon identique sous l'influence de divers facteurs, et en particulier celle de l'acidité et de la concentration. Tout se passe comme si le pouvoir adsorbant, par unité d'aire apparente de chacune, affectait la valeur de l'adsorption d'un facteur caractéristique de la nature de la surface. Ce facteur pourrait, d'ailleurs, partiellement résulter du rapport de rugosité existant entre la surface géométrique et la surface réelle, très variable d'un adsorbant à l'autre ; il est cependant trop insuffisamment connu pour que nous puissions calculer les pouvoirs adsorbants par unité d'aire réelle.

Par unité d'aire apparente et pour les adsorbants étudiés, prométhéum, cérium, zirconium-niobium, le pouvoir adsorbant du chlorure de polyvinyle est le plus élevé. Celui du verre, plus faible, est néanmoins supérieur au pouvoir adsorbant des métaux. L'adsorption sur les différents métaux est du même ordre de grandeur, mais le classement de leurs pouvoirs adsorbants n'est pas toujours identique selon que l'on considère l'adsorption des ions de prométhéum, de cérium, ou de zirconium (niobium), ni même parfois si l'on compare l'adsorption des ions d'un même élément à deux acidités distinctes.

§ 3. — Effet du pH

A un facteur constant près, qui est caractéristique de la surface, les quantités adsorbées de prométhéum, de cérium, et de zirconium (niobium) varient, en fonction du pH de la solution, de la même façon quelle que soit la surface : lorsque la concentration des ions H^+ diminue, l'adsorption augmente jusqu'à un maximum, situé à pH 4,5 pour le cérium, 5,5-5,7 pour le prométhéum, après lequel elle décroît rapidement ; l'adsorption du zirconium (niobium) est croissante, en fonction du pH, dans tout le domaine étudié, soit au-dessous de pH 2.

Des variations analogues ont été signalées précédemment par d'autres auteurs pour des systèmes différents. Nous citerons d'abord celles qui concernent soit les ions des éléments que nous avons étudiés, soit les ions d'éléments de propriétés chimiques très voisines. En particulier on peut comparer l'adsorption du zirconium-niobium (13, 18) à l'adsorption du protactinium en milieu chlorhydrique sur des métaux et le verre, qui croît lorsque l'acidité diminue de 12 N à 0,1 N (5) ; sur le quartz, l'adsorption de ^{233}Pa en milieu nitrique et en milieu chlorhydrique passe par un maximum vers pH 5-5,2 (19) ; l'adsorption du thorium sur le verre et sur le polyéthylène croît jusqu'à un maxi-

(18) NIKOLSKY B.P., TROFIMOV A. M. et PAUFILOV G.G., *Radiokhimiya* 1, 283 (1959).

(19) STARIK I. E., SHEIDINA L. D., et ILMENKOVA L. I., *Radiokhimiya* 1, 168 (1959).

um, situé à pH 4,2 et 7-9 respectivement (20). L'adsorption du prométhéum sur le papier passe par un maximum situé à pH 5-6 en milieu HCl neutralisé par Ba(OH)₂, et à pH 4-5 en milieu HCl neutralisé par LiOH (21); le maximum est situé à pH 6,2 pour l'adsorption du prométhéum sur le quartz (22). Pour le cérium, l'adsorption est maxima à pH 7-8 sur l'acier inoxydable, 5-8 sur le plomb, au-dessus de 6 sur le cuivre (23); tandis que sur les précipités de Fe(OH)₃ et Al(OH)₃, elle est maxima respectivement à pH 6,5 (24) et 7-8 (25). L'adsorption du lanthane sur le quartz est maxima à pH 7 et sur le plexiglas à pH 7-8 (26). L'adsorption de l'yttrium est maxima à pH 5 sur le plomb, 8-11 sur l'acier inoxydable et 4-5 sur le zinc (23), tandis que sur le carbone (27) elle est maxima et reste constante au delà de pH 5.

La forme des courbes représentant la variation en fonction du pH, de l'adsorption des ions des terres rares, du zirconium (niobium) et des éléments de mêmes propriétés chimiques, n'est pas spécifique de ces éléments. Pour les cations, l'influence du pH se traduit généralement par une augmentation de la quantité adsorbée avec le pH, suivie parfois, après un maximum, d'une rapide décroissance. Par exemple les ions du ruthénium trivalent s'adsorbent au maximum pour un pH égal à 4,5 (9). La quantité de plutonium tétravalent adsorbée sur diverses surfaces en milieu sulfurique (7) ou nitrique (8) décroît lorsque l'acidité augmente (28). On trouve des variations analogues pour l'adsorption du sodium (29), césium (30), cuivre (31), argent (32), or (33), barium (34-36), strontium (37), radium (38), zinc (35, 39,

(20) RYDBERG J. et RYDBERG B., *Svensk kem. Tidskr* **64**, 200 (1952).

(21) JOHN C., *Dissert. Abstracts* **18**, 830 (1958).

(22) STARIK I.E. et LAMBET M.S., *J. Neorg. khimii* **3**, 136 (1958).

(23) SIEJKA J. et CAMPBELL I. G., *Sd. U. Nat. Intern. Conf. Peaceful Uses of At. En.* P/1589 (juin 1958).

(24) PUSHKAREV V.V., *J. Neorg. khimii* **1**, 170 (1956).

(25) VOZNESSENSKY S.A., PUSHKAREV V.V. et BAGRETZOV V.V., *J. Neorg. khimii* **3**, 235 (1958).

(26) STARIK I.E. et GINZBURG F. L., *Radiokhimia* **1**, 171 (1958).

(27) SCHWEITZER G. K. et SCOTT H.E., *J. A. C. S.* **77**, 2753 (1955).

(28) GREBENSHIKOVA V. et DAVYDOV I. P., *Radiokhimia* **3**, 165 (1961).

(29) GAUDIN A.M., SPEDDEN H. R. et LAXEN P. A., *Mining eng.* **4**, 693 (1952).

(30) MOSEVICH A.N., NIKOLSKII B.P. et PARAMONOVA V. I., *J. chim. phys. russe* **34**, 1900 (1960).

(31) RICHARDSON P. W. et HAWKES P.W. *Geochim. et cosmochim. Acta* **15**, 6 (1958).

(32) STARIK I.E. et ROZOVSKAYA N. G., *Radiokhimia* **3**, 144 (1961).

(33) SCHWEITZER G. K. et BISHOP W. N., *J. A. C. S.* **76**, 6330 (1953).

(34) DUVAL J.E., *Dissert. Abstracts* **18**, 412 (1958).

(35) KVAMME O. J., *Dissert. Abstracts* **18**, 835 (1958).

(36) OTANI S., MIURA M. et MONDA H., *J. Sc. Hiroshima Un. sér. A* **22**, 61 (1958).

(37) BREZHNEVA N.E., OZIRANER S.N. et ROZANOVA V. N., *J. chim. phys. russe* **34**, 1866 (1960).

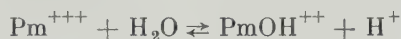
(38) NIKITINE B. et VDOVENKO V., *Trav. Inst. Radium Leningrad* **3**, 256 (1937).

(39) KOVALENKO P. N., *J. Prikl. Khim.* **30**, 1769 (1957).

40, 41), cadmium (42), thallium (43), indium (44), polonium (45, 46, 47), cobalt (23, 34, 35, 48, 49) et du nickel (39). Par contre l'adsorption des anions décroît généralement lorsque le pH augmente. Il en est ainsi pour l'adsorption des ions iodure (50, 51), sulfate (48, 51, 52), séléniate (53), phosphate (32, 41, 51) et chromate (54).

Les courbes représentant l'adsorption du prométhéum sur les différentes surfaces ne se distinguent que par la hauteur respective des maxima ; l'abscisse correspondante est sensiblement la même, pH 5,6 quelle que soit la nature de la surface, un métal noble comme l'or, le platine, l'argent, un alliage comme l'acier inoxydable, ou des surfaces aussi différentes des métaux que le verre et le chlorure de polyvinyle. On observe le même phénomène dans le cas du cérium, pour lequel l'adsorption maxima a lieu à pH 4,5. Nous pensons donc que l'influence de la concentration des ions H^+ s'exerce moins sur les propriétés adsorbantes des surfaces que sur les propriétés de l'ion adsorbable, en particulier sur sa composition et sur sa charge.

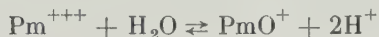
Aux pH inférieurs au maximum de la courbe, il est probable que plusieurs formes hydrolysées existent en équilibre. JOHN (21) a trouvé une variation de la mobilité ionique de $5,7 \cdot 10^{-4}$ à $3,8 \cdot 10^{-4}$ cm²/s, volt entre pH 3 et 5 pour une solution 10^{-10} M en prométhéum (HCl + LiOH). Mais cette hydrolyse partielle :



et



ou



devrait diminuer l'adsorbabilité de l'ion qui, généralement, varie fortement dans le même sens que le nombre de charges qu'il porte. Elle n'explique pas, ainsi, l'augmentation considérable de l'adsorption

- (40) FURUUCHI S., Repts Res. Lab. Asahi Glass Co. 5, 30 (1955).
 - (41) HERCZYNSKA E., Acad. Pol. Sc. Rech. Nucl. Rapp. n° 172/V (1960).
 - (42) PLOTKINOV V.I., J. Neorg. Khimii 4, 2775 (1959).
 - (43) STARIK I.E. et KOSITSYN A. V., J. Neorg. Khimii 2, 1171 (1957).
 - (44) LAWSON K.L. et KAHN M., J. inorg. nucl. chem. 11, 75 (1959).
 - (45) LENG. H., Wien. Ber. 136, 19 (1927).
 - (46) STARIK I.E. et ROZOVSKAYA N. G., J. Neorg. khimii 1, 598 (1956).
 - (47) TAUBER R. et SCHÖNFELD T., J. Chromatog. 4, 222 (1960).
 - (48) HERCZYNSKA E. et CAMPBELL I.G., Z. phys. chem. 213, 241 (1960).
 - (49) KURBATOV M.H., WOOD G.B. et KURBATOV J.D., J. phys. Colloid. Chem. 55, 1170 (1951) ; KURBATOV M.H. et KVAMME O.J., J. Inorg. nucl. chem. 16, 109 (1960).
 - (50) IOFA S. et ROŠCHDESTVENSKAYA G., C. R. Ac. Sc. URSS. 91, 1159 (1953).
 - (51) SCHWEITZER G.K. et JACKSON W.M., J.A.C.S. 76, 941, 3348 (1954).
 - (52) HACKERMANN N. et STEPHENS S.J., J. phys. chem. 58, 904 (1954).
 - (53) PLOTKINOV V.I., J. Neorg. khim. 3, 1761 (1958).
 - (54) HACKERMANN N. et POWERS R.A., J. phys. chem. 57, 139 (1953).
- POWERS R.A. et HACKERMANN N. J., Electrochem. Soc. 100, 314 (1953).

avec le pH. Il semble donc qu'aux pH inférieurs à $pH_{\max}$, l'influence de la concentration en ions H^+ qui s'exerce indirectement sur l'adsorption, par l'intermédiaire des équilibres d'hydrolyse, est moins importante que celle qui s'exerce sur l'équilibre d'adsorption lui-même. Si nous considérons, en effet, que les ions H^+ s'adsorbent sur les surfaces compétitivement avec les ions de prométhéum, de cérium, ou de zirconium, la concentration totale des cations adsorbables de la solution varie avec celle des ions H^+ eux-mêmes et la concentration « partielle » de l'ion étudié décroît en fait lorsque l'acidité augmente. Bien que l'hydrolyse tende à un résultat opposé, la compétition l'emporte sans doute dans l'effet global du pH. Nous montrerons plus loin, en considérant la variation de l'adsorption avec le pH aux acidités plus fortes que celle du maximum, et les variations de l'isotherme, que cette hypothèse semble vérifiée aussi quantitativement.

On peut admettre, d'autre part, qu'au voisinage du pH d'adsorption maxima, les formes ioniques du prométhéum ou du cérium disparaissent, et qu'il se forme des agrégats colloïdaux dans une proportion d'autant plus grande que le pH est plus élevé, du moins dans les limites étudiées, c'est-à-dire au-dessous de pH 6,5. En effet, STARIK et LAMBET avaient trouvé que l'adsorption du prométhéum sur le quartz passe également par un maximum (22), situé à pH 6,2, donc légèrement plus grand que celui que nous trouvons pour l'adsorption sur les métaux, le verre et le chlorure de polyvinyle ; nous reviendrons sur cette différence. STARIK et LAMBET ont utilisé dans cette étude l'ultrafiltration et sa variation avec le pH des solutions : la proportion de prométhéum filtré, nulle à pH 3, croît rapidement jusqu'au pH 6,7 où la filtration est totale ; la concentration en prométhéum était comparable à celle de nos solutions : 10^{-10} M.

On peut également rapprocher de ces résultats, ceux de SCHWEITZER et SCOTT (27), concernant la centrifugation de solutions 10^{-8} M en yttrium à différents pH (10^{-1} N HCl + NaOH), les propriétés de cet élément étant en effet analogues à celles des lanthanides, le holmium en particulier. Confirmant les résultats de KURBATOV et KURBATOV (55) SCHWEITZER et SCOTT ont trouvé que la proportion d'yttrium centrifugeable, nulle aux pH inférieurs à 4 passe brusquement à 80 % à pH 5. Il semble donc qu'au delà de $pH_{\max}$, la décroissance brusque de la quantité adsorbée, qui devrait être au contraire favorisée par l'effet compétitif décroissant des ions H^+ , doit être attribuée à une évolution de la forme ionique des éléments vers une forme colloïdale qui serait moins adsorbable que la première. Cette hypothèse est en accord avec

(55) KURBATOV J.D. et KURBATOV M.H., J. phys. chem. 46, 441 (1942).

les conclusions d'autres auteurs (13, 19, 47, 56, 57). Il est possible que les micelles ainsi formées soient négativement chargées : les mesures de JOHN (21), relatives à la mobilité de l'ion Pm^{III} à différents pH dans des solutions 10^{-10} M, montrent, qu'entre pH 5 et 7, la migration s'effectue partiellement vers l'anode ; à pH 6,7 l'adsorption est d'autant plus faible que la solution est âgée, ce qui conduit JOHN à penser que l'équilibre entre les formes chargées positivement et négativement s'établit lentement. Nous pouvons attribuer à la même évolution le phénomène analogue que nous avons observé pour l'adsorption de Pm^{III} et Ce^{III} sur toutes les surfaces : aux pH élevés, les quantités adsorbées étaient importantes dans des solutions fraîchement préparées, puis diminuaient, et ne devenaient reproductibles que dans des solutions âgées de plusieurs heures.

§ 4. — Application de l'isotherme de Langmuir à l'adsorption mixte des ions des lanthanides et de l'hydrogène (58)

Nous avons vu que l'action compétitive des ions H^+ doit causer une diminution de l'adsorption des ions de prométhéum et de cérium lorsque l'acidité augmente. Déjà en 1951 SCHÖNFELD et BRODA (59) pensaient de même que la diminution, aux fortes acidités, de l'adsorption du plomb et du rubidium sur le papier et le verre pouvait être due à la compétition des ions de l'hydrogène. Par contre, LONG et WILLARD (60), à propos de l'adsorption du sodium sur le verre, écartent cette hypothèse en remarquant qu'une variation de plus de 10^6 fois pour la concentration en ions H^+ aurait dû modifier la quantité adsorbée d'un facteur bien plus élevé que 10. Nous verrons que cette objection n'est pas fondée. STARIK et ses collaborateurs (13, 19) attribuent l'augmentation de l'adsorption de divers cations avec le pH à une diminution de l'effet compétitif de H^+ . Récemment, HERCZYNSKA et CAMPBELL (48) ont également interprété la diminution de l'adsorption du cobalt sur l'or et le platine avec l'acidité par la compétition des ions de l'hydrogène et même des ions du platine qui passeraient en solution aux fortes acidités. De même HACKERMANN et ses collaborateurs (52, 54) ont attribué la décroissance de l'adsorption des anions chromate

(56) HAÏSSINSKY M., Les radiocolloïdes. Hermann. Paris (1934).

(57) STARIK I.E. et KOMLEV L.V., Trav. Inst. Radium URSS. 2, 91 (1933).

(58) BELLONI J., C.R. Ac. Sciences. 248, 1322 (1959).

(59) SCHÖNFELD T. et BRODA E., Mikrochem. 36, 537 (1951).

(60) LONG A. et WILLARD J., Ind. Eng. chem. 44, 916 (1952).

et sulfate, lorsque le pH augmente, à une compétition des ions OH^- . HERCZYNSKA et CAMPBELL (41, 48) ont aussi interprété de cette façon les courbes d'adsorption du sulfate, de l'iodure et du phosphate sur l'or et le platine en fonction du pH.

Nous avons essayé de vérifier quantitativement si les ions de l'hydrogène et les ions des lanthanides entraient effectivement en compétition pour occuper les mêmes sites de la surface suivant des lois d'attraction identiques. Comme les isothermes d'adsorption de Pm^{III} et Ce^{III} sont du type de Langmuir, il est naturel de supposer que l'isotherme d'adsorption de H^+ est également de cette forme ; et pour le vérifier, on peut admettre que l'adsorption du mélange devrait être régie par la loi d'adsorption mixte pour deux constituants, établie par MACKHAM et BENTON (61), avec les hypothèses de Langmuir, pour un mélange de deux gaz :

$$a'_{\text{ads}} = \frac{a_{\text{m}} b' a'_s}{1 + b' a'_s + b'' a''_s} \quad [13]$$

et

$$a''_{\text{ads}} = \frac{a_{\text{m}} b'' a''_s}{1 + b'' a''_s + b' a'_s} \quad [14]$$

Les indices (') et (") se rapportent à l'un et à l'autre constituant du mélange. Soit (') celui qui concerne les ions Pm^{III} ou Ce^{III} , et (") celui de H^+ .

Il serait nécessaire, en principe, de connaître l'adsorption de chaque constituant a'_{ads} et a''_{ads} pour vérifier si la loi d'adsorption mixte, exprimée en [13] et [14], est applicable. Or nous verrons que la méthode de marquage par radioindicateur ne permet pas de mesurer l'adsorption a''_{ads} des ions H^+ . Cependant l'adsorption a'_{ads} des ions Pm^{III} ou Ce^{III} a été mesurée tantôt à concentration constante $(a''_s)_0$ des ions H^+ , tantôt à concentration constante $(a'_s)_0$ de l'ion étudié ; la seule équation [13] suffit alors au calcul des constantes, et, indirectement, même de a'_{ads} .

D'une part l'équation [13] montre que, pour une acidité $(a''_s)_0$ constante, l'adsorption a'_{ads} est une fonction hyperbolique de la concentration a'_s ; cette fonction s'identifie au cas particulier de l'isotherme pour un seul constituant, exprimée en [2], à condition que :

$$b = \frac{b'}{1 + b'' \cdot (a''_s)_0} \quad [15]$$

D'autre part, l'équation [13] montre que si la concentration de Pm^{III} ou Ce^{III} demeure constante et égale à $(a'_s)_0$ tandis que le pH varie, la quantité adsorbée est une fonction hyperbolique de a''_s , qui

(61) MACKHAM E. C. et BENTON A. F., J. A. C. S. 53, 497 (1931).

admet $a'_{\text{ads}} = 0$ comme asymptote horizontale et est égale à $\frac{a_m b'(a'_s)_0}{1 + b'(a'_s)_0}$ lorsque $a''_s = 0$. Précisons que ce cas particulier n'a pas de sens physique, puisque $a''_s = [\text{H}^+]$ (fig. 13 a). Les parties des courbes expérimentales des figures 4 et 5 qui sont situées aux pH inférieurs à pH_{max} montrent effectivement que la quantité adsorbée tend vers zéro lorsque

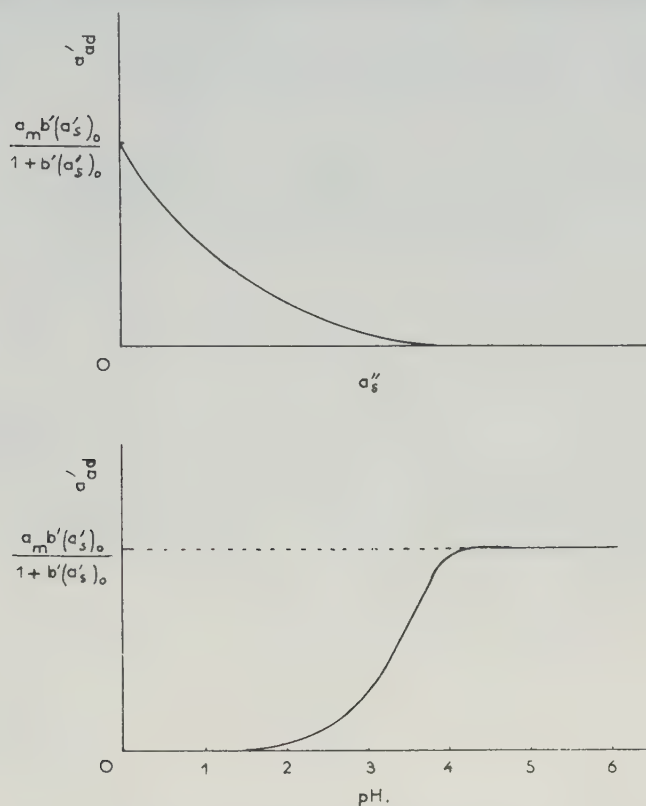


FIG. 13. — Schéma représentant l'adsorption en fonction de l'acidité d'après l'isotherme mixte de Langmuir ; a. en fonction de $[\text{H}^+]$; b. en fonction de $\text{colog} [\text{H}^+]$.

le pH diminue, c'est-à-dire lorsque a''_s augmente. Les courbes expérimentales étant tracées avec des unités de pH qui varient comme $\text{colog } a''_s$, il est intéressant de représenter la variation de a'_{ads} d'après [13], non seulement en fonction de a''_s mais aussi de $\text{colog } a''_s$. Il est remarquable que la forme du schéma ainsi obtenu (fig. 13b) s'identifie avec celle des courbes expérimentales (fig. 4 et 5), à l'exception de la décroissance brusque au-dessus d'un certain pH. Notons aussi que dans la figure schématique 13 b, la saturation est atteinte pour un pH qui

dépend des constantes a_m , b' , b'' et $(a'_s)_0$, plus précisément lorsque le terme $b''a''_s$ devient négligeable devant $1 + b'(a'_s)_0$. Ce schéma peut donc être identifié avec toute courbe expérimentale, quantité adsorbée $= f(\text{pH})$, qui serait de la même forme, à condition que l'isotherme de l'ion considéré soit du type de Langmuir.

Il faut souligner que la quantité adsorbée a'_{ads} n'est pas, d'après [13], inversement proportionnelle à la concentration $a''_s = [\text{H}^+]$, mais au terme $[1 + b'(a'_s)_0 + b''a''_s]$. Donc, contrairement à l'objection de LONG et WILLARD (56), le facteur dont s'accroît l'adsorption dans un certain intervalle de pH, est toujours bien plus petit que le facteur dont on a réduit la concentration $[\text{H}^+]$.

Si l'on assimile les parties des courbes expérimentales situées à gauche de pH_{max} à des fonctions hyperboliques de a''_s , celles-ci sont définies par deux constantes :

$$C = \frac{a_m b' (a'_s)_0}{b''} \quad \text{et} \quad D = \frac{1 + b' (a'_s)_0}{b''}$$

En leur adjoignant les valeurs numériques de a_m et $b = \frac{b'}{1 + b'' (a''_s)_0}$ déduites de l'isotherme ([3] et [4]), on obtient un système de quatre équations à trois inconnues, a_m , b' et b'' , où A, B, C, D sont des valeurs numériques ; elles dépendent du pH auquel l'isotherme a été tracée, et de la concentration en lanthanide à laquelle a été tracée la courbe fonction du pH :

$$\begin{aligned} A &= a_m \\ B &= \frac{b'}{1 + b'' (a''_s)_0} \\ C &= \frac{a_m b' (a'_s)_0}{b''} \\ D &= \frac{1 + b' (a'_s)_0}{b''} \end{aligned} \quad [16]$$

Calculées à l'aide des seules équations A, C et D, les trois inconnues ont dans le cas du prométhéum et du cérium les valeurs respectives :

$$\left. \begin{aligned} a_m &= 1,7 \cdot 10^{-11} \text{ ion g/cm}^2 \\ b_{\text{PM}} &= 2 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \\ b''_{\text{H}} &= 2,5 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \end{aligned} \right\} [17] \quad \text{et} \quad \left. \begin{aligned} a_m &= 1,3 \cdot 10^{-11} \text{ ion g/cm}^2 \\ b'_{\text{Ce}} &= 4,4 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \\ b''_{\text{H}} &= 4 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \end{aligned} \right\} [18]$$

Remplacées dans B, ces constantes donnent d'ailleurs à $b = B$ une valeur proche de celle déduite en [3] et [4] : $b_{\text{PM-pH}_2} = 5,6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ (au lieu de $4 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$) et $b_{\text{C-pH}_3} = 2,78 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ (au lieu de $2,8 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$). Le système [16] est donc bien cohérent.

Une autre isotherme d'adsorption du prométhéum sur le platine fut tracée à une acidité de 0,5 N (HNO_3) au lieu de 10^{-2} N. Elle est définie par des constantes a_m et $b_{0,5 \text{ N}}$ dont les valeurs sont, pour la première, sensiblement la même que dans [17], et pour la seconde, inférieure à celle de b_{pH_2} , ce qui était prévisible d'après la loi d'adsorption mixte [13]. Avec $a_m = A$ et $b_{0,5 \text{ N}} = B$, on peut écrire un système analogue à [16] Les valeurs calculées pour les constantes a_m , b' et b'' sont peu différentes des précédentes :

$$\begin{aligned} a_m &= 1,4 \cdot 10^{-11} \text{ iong/cm}^2 \\ b_{\text{Pm}} &= 2,5 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \\ b_{\text{H}}'' &= 2,5 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \end{aligned} \quad [19]$$

Les valeurs des quantités adsorbées, mesurée expérimentalement et calculée à l'aide de ces constantes, sont comparées dans les tableaux I, II et III. Dans les limites d'erreurs de mesure, qui sont assez importantes, la concordance est assez bonne pour nous permettre de considérer comme vérifiée l'hypothèse d'une adsorption compétitive des ions H^+ , et aussi comme valable l'application de l'isotherme mixte de Langmuir à deux espèces cationiques. Cette isotherme a déjà été appliquée à l'adsorption mixte de deux cations, Pb^{++} et Cu^{++} : l'isotherme d'adsorption de chacun d'eux, dans des solutions séparées, était du type de Langmuir, mais le mélange ne semble pas s'adsorber suivant la loi d'adsorption binaire (62). YIN-JU et YING-FU (63) ont cherché également à vérifier quantitativement cette loi en mesurant l'adsorption sur le charbon d'un mélange de deux des trois acides suivants : les acides chlorhydrique, oxalique et acétique, qui chacun s'adsorbe lorsqu'il est seul suivant l'isotherme de Langmuir ; mais les variations de l'adsorption d'un mélange de deux de ces acides seraient moins bien représentées par la loi d'adsorption mixte de Langmuir que par une loi empirique de la forme :

$$\left(\frac{x}{m} \right)' = \frac{C' \cdot C''}{bC' + kC'' + hC'C''} \quad [20]$$

où b , k et h sont des constantes.

D'autres lois d'adsorption simultanée de plusieurs solutés ont été vérifiées dans d'autres cas : en particulier LÉVY (64) a trouvé que ses résultats sur l'adsorption des ions du fer, du nickel et du cuivre sur le bioxyde de manganèse sont bien représentés par une généralisation de la loi de Freundlich. Enfin le phénomène de la compétition d'ions étrangers a souvent été observé qualitativement (21, 34, 35, 65).

(62) CETTINI G. et RICCA F., Gazz. chim. Ital. 88, 607 (1958).

(63) TING YIN-JU et YING FU., Sc. Sin. 6, 91 (1957).

(64) LEVY L.S., Thèse Paris (1931).

(65) GAUDIN A. M. et CHANG C. S., Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs. (1952).

TABLEAU I

a — Adsorption de Ce (en couche monoatomique) en fonction de la concentration (Acidité : HNO_3 10^{-3}N)

a_s (M)	$3,5 \times 10^{-8}$	$7,4 \times 10^{-8}$	$2,4 \times 10^{-7}$	4×10^{-7}	$6,8 \times 10^{-7}$	8×10^{-7}	10^{-6}	$2,4 \times 10^{-6}$	$3,2 \times 10^{-6}$	4×10^{-6}	4×10^{-5}	8×10^{-5}
ad mes.	$5,7 \times 10^{-5}$	$8,6 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-4}$	$2,9 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^{-4}$	5×10^{-4}	$1,25 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-3}$
ad calc.	$3,2 \times 10^{-5}$	$6,7 \times 10^{-5}$	$2,3 \times 10^{-4}$	$3,2 \times 10^{-4}$	5×10^{-4}	6×10^{-4}	$1,13 \times 10^{-3}$	$1,35 \times 10^{-3}$	$2,87 \times 10^{-3}$	$2,95 \times 10^{-3}$	$3,1 \times 10^{-3}$	$3,1 \times 10^{-3}$

b — En fonction de l'acidité (Concentration : $8 \times 10^{-7}\text{M}$)

$\text{HNO}_3(\text{N})$	10	2	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
ad mes.	0	0	3×10^{-6}	$1,8 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-4}$	5×10^{-4}	$1,3 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$
ad calc.	3×10^{-7}	$1,45 \times 10^{-6}$	3×10^{-6}	$2,9 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-4}$	$8,6 \times 10^{-4}$	$1,13 \times 10^{-3}$	$1,13 \times 10^{-3}$

TABLEAU II

a — Adsorption de Pm (+ Sm) (en couche monoatomique) en fonction de la concentration (Acidité : HNO_3 10^{-2}N)

a_s (M)	$1,35 \times 10^{-10}$	$3,7 \times 10^{-10}$	$4,2 \times 10^{-9}$	5×10^{-9}	$7,5 \times 10^{-9}$	10^{-7}	$1,25 \times 10^{-7}$	10^{-5}	10^{-3}	10^{-1}
ad mes.	1×10^{-7}	$2,2 \times 10^{-7}$	$4,7 \times 10^{-7}$	$4,7 \times 10^{-7}$	$6,7 \times 10^{-7}$	$4,3 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-5}$	1×10^{-3}	$3,3 \times 10^{-3}$	$< 6,7 \times 10^{-3}$
ad calc.	$1,7 \times 10^{-8}$	5×10^{-8}	$4,6 \times 10^{-7}$	$6,7 \times 10^{-7}$	1×10^{-6}	$1,33 \times 10^{-5}$	$1,67 \times 10^{-5}$	$1,33 \times 10^{-3}$	$3,26 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-3}$

b — En fonction de l'acidité (Concentration : $5 \times 10^{-9}\text{M}$)

$\text{HNO}_3(\text{N})$	10	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
ad mes.	0	0	$4,3 \times 10^{-7}$	$6,7 \times 10^{-7}$	$4,3 \times 10^{-6}$	2×10^{-6}	$2,7 \times 10^{-6}$
ad calc.	$1,33 \times 10^{-9}$	$1,33 \times 10^{-8}$	$1,33 \times 10^{-7}$	$1,6 \times 10^{-6}$	$2,7 \times 10^{-6}$	$3,4 \times 10^{-6}$	$3,2 \times 10^{-6}$

TABLEAU III

Adsorption de Pm (+ Sm) (en couche monoatomique) en fonction de la concentration (Acidité : HNO_3 0,5 N)

a_s (M)	10^{-7}	10^{-5}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
ad mes.	$6,7 \times 10^{-7}$	$7,3 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-3}$	$< 6,7 \times 10^{-3}$
ad calc.	$5,4 \times 10^{-7}$	$5,4 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$2,58 \times 10^{-3}$	$2,7 \times 10^{-3}$

Notons que les propriétés de la figure schématique 13 *b* ne sont pas particulières à une variation du type de Langmuir. En effet toutes les lois d'adsorption binaire, $a'_{\text{ads}} = f(a''_s)$, admettent pour asymptote horizontale l'axe des abscisses lorsque la concentration du second constituant augmente indéfiniment, et tendent vers une valeur finie, celle que l'on calcule par la loi simple correspondante, lorsque la concentration du second constituant s'annule. Par exemple, avec les notations déjà employées, cette valeur serait pour la loi de Freundlich étendue à 2 constituants :

$$a'_{\text{ads}} = f(a'' = 0) = k \cdot (a''_s)_0^{\frac{1}{n}}.$$

Le schéma $a'_{\text{ads}} = f(\text{colog } a''_s)$ admet alors deux asymptotes parallèles, l'axe des abscisses et l'horizontale d'ordonnée $a'_{\text{ads}} = f(a'' = 0)$, et par conséquent également un point d'inflexion, de même que la courbe 13 *b*. La forme générale de toutes les courbes de pH déduites des lois d'adsorption mixte se ramènent donc, quelle que soit la forme de l'isotherme suivie, à celle de la fig. 13 *b*.

Dans les équations [13] et [14] la signification théorique des constantes b' et b'' correspond à une probabilité de fixation des ions considérés sur la surface ; elles sont proportionnelles à $e^{\frac{q'}{RT}}$ et $e^{\frac{q''}{RT}}$, q' et q'' étant les chaleurs d'adsorption de chaque espèce. On constate que les valeurs numériques de b'_{Pm} et b'_{Ce} sont comparables, ce qui justifie la similitude des propriétés des deux ions correspondants. Le cérium serait toutefois légèrement plus adsorbable si l'on compare les rapports $\frac{b'_{\text{Pm}}}{b''_{\text{H}}}$ et $\frac{b'_{\text{Ce}}}{b''_{\text{H}}}$ dans [17 ou 19] et [18]. FRENCH et HOWARD (66) ont également trouvé que, sur le gel de silice, le cérium est plus adsorbable que le samarium.

Il est préférable de comparer les valeurs relatives $\frac{b'}{b''}$ qui sont en effet déduites des courbes expérimentales avec une précision supérieure à celle des valeurs absolues b'_{Pm} et b'_{Ce} . Remarquons que le rapport $\frac{b'}{b''}$ qui est sensiblement le même dans les trois systèmes examinés, est de l'ordre de 10^3 , c'est-à-dire que l'adsorbabilité des ions H^+ est très inférieure à celle de Pm^{III} ou Ce^{III} . Il est possible que la chaleur d'adsorption de H^+ , q'' , soit plus petite que la chaleur d'adsorption de Pm^{III} et Ce^{III} , déjà très faible ; mais l'adsorption d'un ion dépend également de son encombrement et de sa charge. Notons que SIEJKA et HAIS-

SINSKY (4) ont trouvé que le rapport des adsorbabilités des ions du cérium et de l'hydrogène sur le platine, calculé d'après la théorie de la couche double de Stern et des mesures d'adsorption de Ce^{+++} , était de $2,5 \cdot 10^3$ environ, alors que dans [18], $\frac{b_{\text{Ce}}''}{b_{\text{H}}''} = 1,1 \cdot 10^3$.

Rappelons encore que l'adsorption des ions H^+ a été étudiée par ANDERSON (67), sur l'oxyde de thorium. L'isotherme est du type de Langmuir et les constantes sont égales à :

$$(a_m)_{\text{ThO}_2} = 10^{-11} \text{ iong/cm}^2$$

$$(b_{\text{H}})_{\text{ThO}_2} = \frac{1}{K_{\text{H}}} = 8 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1}$$

alors que nos calculs conduisent à :

$$(a_m)_{\text{Pt}} = 1,3 \text{ à } 1,7 \cdot 10^{-11} \text{ iong/cm}^2$$

$$(b_{\text{H}})_{\text{Pt}} = 2,5 \text{ à } 4 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1}.$$

Les résultats sont comparables bien que les surfaces adsorbantes soient apparemment de natures assez différentes. En réalité, il faut considérer que les surfaces des métaux, même nobles comme le platine, sont toujours recouvertes en présence d'air d'une pellicule d'oxyde (68).

Quant à la constante a_m , la théorie de Langmuir postule, du moins pour l'adsorption d'atomes ou de molécules, qu'elle correspond au recouvrement total de la surface. Or le recouvrement maximum indiqué par nos résultats est toujours bien inférieur à une couche. Ceci n'est pas nécessairement en contradiction avec la théorie de Langmuir, mais tient sans doute au mécanisme même de l'adsorption ionique ; la quantité d'ions adsorbables est alors limitée non pas par l'encombrement stérique, mais par la densité superficielle de la charge de l'adsorbant. Dans les cas étudiés la quantité maxima adsorbable est de l'ordre de celle qui est nécessaire pour charger le condensateur de Helmholtz. En milieu nitrique, la charge maxima portée par les ions de prométhéum (samarium) est de :

$$q = 1,7 \cdot 10^{-11} \cdot 3.96500 \simeq 4,8 \cdot 10^{-6} \text{ coulomb/cm}^2$$

et par les ions de cérium, de :

$$q = 1,3 \cdot 10^{-11} \cdot 3.96500 \simeq 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ coulomb/cm}^2.$$

On adopte pour la couche double du platine en solution faiblement acide la valeur de $20 \mu\text{F/cm}^2$, couramment admise (69, 70), et pour la

(67) ANDERSON P.J., Trans. Far. Soc. 54, 130 (1958).

(68) BECKER J.A., Adv. in catalysis 7, 136 (1955) cité par SIEJKA et HAÏSSINSKY (4).

(69) OVERBEEK Th. G., Electrochemistry of the Double Layer, in KRUYT M.R. Colloid Science. I, 115 (1952).

(70) FRUMKIN A.N., BAGOTSKY V.S., IOFA Z. A. et KABANOV B. N., Cinétique des processus aux électrodes. Moscou (1952).

différence de potentiel du condensateur 0,1 à 0,2 volts : la charge est alors comprise entre 2 et $4 \cdot 10^{-6}$ coulomb/cm². L'accord entre ces valeurs et les valeurs expérimentales pourrait probablement être amélioré si l'on prenait en considération le fait que les ions des lanthanides, dans les conditions de la mesure sont partiellement hydrolysés, et leur charge inférieure à + 3. Mais en milieu sulfurique, la quantité de prométhéum adsorbé est bien plus élevée : à $2 \cdot 10^{-2}$ M, elle est de $1,1 \cdot 10^{-10}$ iong/cm², c'est-à-dire que suivant le nombre de charges des ions, + 3 ou + 2, la charge totale serait de $3,2 \cdot 10^{-5}$ coulombs/cm² ou de $2,2 \cdot 10^{-5}$ coulombs/cm². Nous verrons que les ions de Pm^{III} portent plus probablement une charge de + 2. Mais la valeur de la charge du condensateur qui lui correspond est néanmoins très supérieure à la valeur calculée de $4 \cdot 10^{-6}$ coulomb/cm². On peut penser qu'il existe une adsorption spécifique supplémentaire. En effet le platine est chargé positivement dans le milieu étudié : nous avons mesuré selon le pH, HNO₃ 10^{-3} N ou 10^{-1} N, un potentiel spontané de 0,74 à 0,85 V par rapport à l'électrode à hydrogène, valeurs qui sont en accord avec les données de BALASHOVA (14,71); l'armature extérieure du condensateur de Helmholtz serait donc constitué par les anions qui attireraient à leur tour les cations en formant une « couche triple » (72). BALASHOVA et MERKULOVA (73) ont montré que les anions iodure, bromure, phosphate, et sulfate justement, s'adsorbaient spécifiquement sur le platine. A leur tour ces anions adsorbent davantage de cations que les anions nitrate par exemple, et en effet la valeur de α_m en milieu sulfurique est supérieure à celle de α_m en milieu nitrique.

En ce qui concerne les différences anormales qui existent entre les cinétiques tracées soit avec une série de lames, soit avec une seule lame mesurée à intervalles de temps réguliers, on peut supposer que lorsque la lame métallique n'est plus en contact avec la solution, la double couche est détruite. Les cations sont alors fixés de telle sorte qu'à l'immersion suivante ils ne participent plus à l'équilibre, et qu'une nouvelle couche double peut se reformer, accroissant ainsi l'activité totale mesurée.

Nous avons déjà signalé que la surface du platine est recouverte en présence d'air d'une pellicule d'oxyde. La théorie électronique de l'adsorption sur les semiconducteurs (74) a permis à SIEJKA et HAIS-

(71) BALASHOVA N.A., IVANOV B. A. et KAZARINOV V. E., C. R. Ac. Sc. URSS. 115, 336 (1957).

(72) GRAHAME D.C., Chem. Rev. 41, 441 (1947).

(73) BALASHOVA N. A. et MERKULOVA V.A., Trav. 4^e conf. en électrochimie 48 (1956).

(74) WOLKENSTEIN Fr. Th., La théorie électronique de la catalyse sur les semiconducteurs. Masson (1960),

SINSKY (4) d'interpréter certains résultats sur l'effet de dégazage, ou d'irradiation préalable par les rayons γ sur l'adsorption par le platine d'ions Ce^{3+} et I^- .

§ 5. — Comparaison du prométhéum et du cérium

Les isothermes d'adsorption des ions des deux éléments suivent la même loi de Langmuir. Les constantes a_m , b' et b''_H , calculées d'après la loi d'adsorption mixte, sont très peu différentes, bien que les constantes b déduites de la loi simple pour un seul constituant fussent très distinctes. Mais l'équation [15] a montré qu'en présence d'ions H^+ , indispensables d'ailleurs au maintien des lanthanides en solution aqueuse, b était une fonction du pH et ne caractérisait pas l'adsorbabilité de l'ion considéré (pour le prométhéum, $b_{0,5\text{ N}}$ et $b_{\text{pH}2}$ sont dans un rapport 1/20). Les isothermes d'adsorption des ions du prométhéum et du cérium ayant été tracées à pH 2 et 3 respectivement, on ne peut pas conclure de la différence entre $(b_{\text{pH}2})_{\text{Pm}}$ et $(b_{\text{pH}3})_{\text{Ce}}$ que les adsorbabilités de ces ions sont différentes. Par contre b'_{Pm} et b'_{Ce} sont du même ordre de grandeur et nous avons pu les comparer : il semble que le cérium soit légèrement plus adsorbable que le prométhéum.

Les quantités adsorbées de Pm^{III} et Ce^{III} varient, en fonction du pH, suivant deux courbes analogues, mais le pH de leur adsorption maxima diffère sensiblement d'un système à l'autre. La concentration $(a'_s)_0$ était constante et égale à $5 \cdot 10^{-9}$ M pour le prométhéum et $8 \cdot 10^{-7}$ M pour le cérium. La grande différence qui existe entre les concentrations auxquelles les courbes des figures 4 et 5 ont été tracées, a deux conséquences, quant à l'acidité à laquelle la quantité adsorbée atteint son maximum. D'une part la concentration des ions H^+ qui, dans la solution, est en équilibre avec celle des ions de prométhéum ou de cérium, simples ou partiellement hydrolysés, est une fonction croissante de la concentration du lanthanide. Le pourcent de la quantité hydrolysée à un pH donné est donc supérieur dans le cas de la solution de cérium, élément pourtant plus électropositif. Les micelles colloïdales seraient également dans une proportion plus grande que dans le cas de la solution de prométhéum. La brusque décroissance due à leur faible adsorbabilité, a donc lieu à un pH inférieur pour la solution plus concentrée de cérium. D'autre part, le palier de saturation de la figure schématique 13 b est atteint pour un pH qui dépend de a_m , b' , b'' et $(a'_s)_0$, plus précisément lorsque l'acidité est assez faible pour que le terme $b'' \cdot a''_s$ soit négligeable devant $[1 + b'(a'_s)_0]$. Ce dernier terme est égal à 1,001 pour la solution $5 \cdot 10^{-9}$ M en prométhéum et à 1,350 pour la

solution 8.10^{-7} M en cérium. La saturation intervient donc à une acidité 1,35 fois plus grande dans le second cas que dans le premier. Tout se passe comme si la courbe schématique pour la solution plus concentrée de cérium, se déduisait de celle du prométhéum par une translation vers les pH plus petits.

D'une manière plus générale, le pH au maximum de courbes telles que celles des figures 4 et 5, ne doit pas être considéré comme caractéristique fondamentale des propriétés chimiques de l'élément, puisqu'il peut varier notablement avec les conditions du milieu. Un exemple en est donné par le déplacement, vers un pH plus grand, du maximum d'adsorption du prométhéum sur papier (21), lorsque la solution est neutralisée par la baryte au lieu d'hydroxyde de lithium. JOHN pensait que la compétition des ions bivalents du baryum avec les ions du prométhéum, était plus importante que celle des ions monovalents du lithium. Il est possible que la différence entre les abscisses du maximum, trouvé situé à pH 6,2 par STARIK et LAMBET (22) pour l'adsorption de Pm^{III} sur le quartz, et à pH 5,6 dans le présent travail pour l'adsorption sur des métaux, le verre et le chlorure de polyvinyle, soit due à la composition des milieux. En effet le pH des solutions de STARIK et LAMBET était obtenu par neutralisation avec de la soude. Elles contenaient donc des ions Na^+ , dont la concentration augmentait avec le pH. La compétition due à ces ions s'ajoutait à celle des ions H^+ ; elle tendait ainsi à déplacer le maximum vers les pH plus grands.

§ 6. — Comparaison de l'adsorption des cations Pm^{III} et des anions SO_4^-

L'adsorption des anions sulfate sur le platine, de même que celle des cations Pm^{III} est une réaction rapide et réversible. Ceci nous a permis de supposer que les ions des deux signes étaient liés à la surface par des forces physiques, plus précisément électrostatiques. Tandis qu'en milieu nitrique, le condensateur formé par la surface et la couche d'anions avait une charge comparable à celle que l'on peut calculer d'après les données électrochimiques, en milieu sulfurique la charge correspondante serait bien supérieure.

La quantité d'anions SO_4^- adsorbés au maximum correspond d'ailleurs à un recouvrement de la surface bien plus élevé que dans le cas des cations Pm^{III} et Ce^{III} en milieu nitrique : il est de 0,20 couche monoatomique si l'on prend pour surface de l'ion $23,3 \text{ \AA}^2$ (17). HACKERMANN et STEPHENS (52) avaient trouvé que l'adsorption du sulfate sur le fer, en admettant un coefficient de rugosité égal à 3, correspondait au

maximum à 0,35 couche monoatomique. La quantité adsorbée, à la saturation, est donc un peu supérieure à la valeur de l'adsorption du sulfate sur le platine ; mais l'isotherme d'adsorption sur le fer à pH 7 atteint le palier de saturation à la concentration de $2 \cdot 10^{-4}$ M environ, alors que sur le platine nous avons trouvé qu'il était atteint à $5 \cdot 10^{-2}$ M. Ceci peut être dû soit à une différence d'adsorbabilité de l'ion par rapport à chacune des surfaces, soit à une différence de mécanisme d'adsorption : HACKERMANN et STEPHENS supposaient en effet que les anions SO_4^- étaient liés à la surface de fer par une chimisorption. SCHWABE et WEISSMANTEL (75) ont déduit de leurs résultats que le recouvrement de la surface de platine par les anions SO_4^- n'était que de 10 ou 20 %, mais la concentration de leurs solutions était moins élevée que dans nos expériences. On peut aussi rapprocher de nos résultats, ceux de BENTON, ELTON et HARRISON (76) sur l'adsorption de l'acide sulfurique sur l'or. Tracée en coordonnées logarithmiques, l'isotherme ne présente pas de palier de saturation ; cependant le domaine de concentration étudié ne dépasse pas 10^{-3} M. A cette concentration la quantité adsorbée est de $5 \cdot 10^{-11}$ iong/cm² environ, alors que nous trouvons $2 \cdot 10^{-11}$ iong/cm² pour l'adsorption du sulfate sur le platine dans les mêmes conditions. Il semble donc que l'ion sulfate, de même que les ions de lanthanides, soit plus adsorbable sur l'or que sur le platine. BENTON, ELTON et HARRISON pensent que, contrairement à l'adsorption de l'acide chlorhydrique sur l'or, celle de l'acide sulfurique fait probablement intervenir des forces du type de Van der Waals.

Afin de comparer plus précisément l'adsorption de SO_4^- et de Pm^{III} , dans un milieu où l'adsorption des ions H^+ était négligeable, nous avons marqué deux fractions d'une même solution, l'une par ^{35}S , l'autre par ^{147}Pm . Si l'on suppose que les ions de prométhéum portent une charge + 3, les quantités adsorbées exprimées en éqg/cm² ne sont pas égales : $2,05 \cdot 10^{-10}$ éq · g/cm² pour les anions et $3,3 \cdot 10^{-10}$ éq · g/cm² pour les cations. Si l'on suppose que la solution ne peut pas se charger, il faut admettre que les charges portées par les anions et par les cations adsorbés sont égales. Il est donc probable que la charge de l'ion élémentaire de prométhéum dans les conditions de l'expérience est + 2 et non + 3. Ainsi la quantité adsorbée des ions de chaque signe serait d'environ $2,1 \cdot 10^{-10}$ éq · g/cm². La constitution de l'ion de prométhéum avec une charge + 2 serait de la forme : PmOH^{++} . SCHWABE (77) a

(75) SCHWABE K. et WEISSMANTEL Ch., Z. phys. chem. 215, 48 (1960).

(76) BENTON D. P., ELTON G. A. H. et HARRISON J. T., J. Chem. Soc. 793, 4019 (1960).

(77) SCHWABE K., Chem. Technik 10, 469 (1958).

également trouvé que si l'on marquait les cations et les anions d'une solution de CaCl_2 ou de CaSO_4 , les activités adsorbées dues à chaque sorte d'ions n'étaient pas exactement en proportions stœchiométriques, mais le déficit était cationique et l'auteur le supposait comblé par l'adsorption d'ions H^+ .

Les isothermes d'adsorption des cations Pm^{III} ou Ce^{III} sont différentes de celle de l'anion sulfate. Aux concentrations élevées, elles tendent toutes vers un palier de saturation, mais aux concentrations plus petites, l'adsorption du sulfate serait relativement plus grande. L'isotherme du type proposé par SIPS (16) implique, si les ions adsorbés sont supposés n'exercer aucune interaction entre eux, une distribution statistique des sites de la surface, en fonction de leur énergie, suivant une loi de « parfaite hétérogénéité », c'est-à-dire gaussienne,

pour $\frac{1}{n} = 0,5$. Par contre l'isotherme de Langmuir implique une parfaite homogénéité de la surface. Il faut donc supposer que les anions, adsorbés primairement dans la couche double près de la surface de platine, sont fixés sur des sites d'énergie très variable, tandis que les cations, adsorbés en « couche triple », seraient fixés sur des sites énergétiquement identiques ; cela revient à dire que la surface de platine serait hétérogène, alors que la couche primaire d'anions adsorbés constituerait elle-même pour les cations une surface homogène.

On doit remarquer que l'isotherme de la forme proposée par SIPS peut être interprétée non seulement comme l'a fait l'auteur lui-même, mais aussi, si la surface est supposée homogène, par l'interaction qu'exerceraient entre eux les atomes adsorbés. WOLKENSTEIN (78) a en effet démontré que la seule forme d'une isotherme ne permettait pas d'interpréter physiquement le processus d'adsorption : on peut seulement calculer, en supposant la surface hétérogène, en l'absence d'interaction entre atomes, quelle serait la loi de distribution des énergies, ou, en supposant la surface homogène, quelle serait la loi d'interaction correspondant à l'isotherme empirique. Il est donc possible que la surface de platine soit homogène, et que les anions exercent entre eux des forces d'interaction, plus précisément de répulsion, suivant une loi qui pourrait être calculée par la méthode de WOLKENSTEIN (78). En faveur de cette hypothèse on doit noter que la quantité d'anions SO_4^- adsorbés au maximum est telle que le cinquième de la surface de platine est occupé : la distance entre les anions élémentaires est donc de l'ordre de grandeur de leur rayon ionique, et il est probable qu'à cette distance, des forces répulsives importantes doivent exister entre des ions portant chacun deux charges.

(78) WOLKENSTEIN Fr. Th., J. Chim. phys. russe 21, 163, 1317 (1947).

§ 7. — Adsorption du tritium

Les expériences concernant l'équilibre d'adsorption du platine en contact avec des solutions nitriques marquées par le tritium, avaient pour but de déterminer, par mesure directe, si l'isotherme d'adsorption des ions H^+ était du type de Langmuir, et dans le cas affirmatif déterminer a_m , b_H'' , et les comparer avec les valeurs calculées.

Les données qui ont servi à tracer la figure 10 ont été calculées dans l'hypothèse où l'hydrogène adsorbé se trouve sous forme ionique : l'isotherme, tracée en coordonnées logarithmiques, est une droite de pente égale à 1. L'adsorption serait donc proportionnelle à la concentration $[H^+]$ et le coefficient $a_{ads}(H_{aq}^+)/[H^+]$ de $1,15 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Dans ce calcul, nous avons supposé que l'ion hydraté était de la forme H_3O^+ : à la concentration de 1N, la quantité adsorbée est égale à $6,25 \cdot 10^{-4} \mu\text{C}/\text{cm}^2$; sachant que l'activité spécifique de la solution, 0,2 C/l, marque $\frac{1000}{18}$ mole de H_2O d'une part et 1éqg d'ions H^+ d'autre part, la quantité adsorbée correspond à :

$$\frac{1}{3} \times \frac{6,25 \cdot 10^{-10} \times \left(2 \times \frac{1000}{18} + 1\right)}{0,2} = 1,15 \cdot 10^{-7} \text{ éqg/cm}^2.$$

Le coefficient de rugosité du platine est supposé égal à 1,5. On remarque qu'en admettant $1,4 \text{ \AA}$ pour rayon de l'ion H_{aq}^+ , la surface recouverte au maximum serait de 55 cm^2 .

Par contre si les résultats d'adsorption sont calculés dans l'hypothèse où les atomes d'hydrogène se trouvent inclus dans les molécules d'eau adsorbées, l'isotherme est une droite presque parallèle à l'axe des abscisses, et la quantité adsorbée serait en moyenne de $(4,6 \pm 1,7) \cdot 10^{-4} \mu\text{C}/\text{cm}^2$. L'activité spécifique de la solution étant de 0,2 C/l, le nombre de moles d'eau serait de :

$$\frac{4,6 \cdot 10^{-10} \times \frac{1000}{18}}{0,2} = 1,26 \cdot 10^{-7} \text{ mole/cm}^2$$

soit $(1,26 \pm 0,45) \cdot 10^{-7} \text{ mole/cm}^2$.

Le diamètre de la molécule élémentaire étant de $1,26 \text{ \AA}$ le recouvrement de la surface serait de $12,2 \pm 4,5$ couches monomoléculaires.

Par la méthode employée, il n'est pas possible de distinguer si l'hydrogène adsorbé est présent sur la surface à l'état d'ion seulement, plus ou moins hydraté, ou s'il existe également, et peut-être dans la proportion la plus grande, inclus dans des molécules d'eau directement liées à la surface, par des forces sans doute d'une autre nature que pour les ions hydratés. Mais il est plus plausible que la surface soit recouverte de quelques couches monomoléculaires d'une espèce électriquement neutre comme H_2O , que d'environ 50 couches monoatomiques d'ions chargés, tels que H_3O^+ . Nous pensons donc qu'il ne convient pas de considérer la courbe de la figure 10 comme l'isotherme d'adsorption de H_{aq}^+ , ni de la comparer avec l'isotherme définie par les constantes calculées.

CONCLUSION

Rappelons les interprétations et les résultats les plus importants.

L'équilibre d'adsorption des ions de prométhéum, cérium et zirconium (niobium) en milieu nitrique s'établit rapidement. Les énergies d'activation d'adsorption et de désorption sur le platine et le chlorure de polyvinyle sont très faibles. On ne note pas de grandes différences entre la variation des pouvoirs adsorbants des diverses surfaces en fonction d'un facteur donné : dans chaque milieu, ils restent dans des rapports constants les uns par rapport aux autres.

Pour le prométhéum et le cérium, l'adsorption augmente avec le pH jusqu'à un maximum situé à pH 5,6 et 4,5 respectivement. Pour le mélange du zirconium et du niobium, l'adsorption est croissante jusqu'à pH 2, au-dessus duquel intervenait une hydrolyse considérable des ions de ces éléments. L'augmentation de l'adsorption avec le pH est interprétée par la diminution de la compétition due aux ions H^+ . Cette hypothèse est vérifiée quantitativement par l'application de la loi d'adsorption mixte de Langmuir.

Au voisinage du maximum, les ions, déjà partiellement hydrolysés, font place à des micelles colloïdales moins adsorbables. La discussion de l'isotherme mixte montre que le pH du maximum dépend de la concentration de l'élément et aussi de tous les autres ions de même signe, à cause d'une part de l'équilibre d'hydrolyse et d'autre part de l'équilibre de compétition avec les autres ions. C'est ainsi que nous avons observé pour le cérium et le prométhéum, qui ont pourtant des propriétés chimiques très voisines, un déplacement du maximum dans les courbes de pH.

Les isothermes d'adsorption de Pm^{III} à pH 2 et 0,5 N (HNO_3) et de Ce^{III} à pH 3 (HNO_3) sont du type de Langmuir. Les constantes d'adsorbabilité concernant Pm et Ce que l'on déduit de la loi simple sont très différentes ; de même les constantes des isothermes de Pm à 0,5 N et 10^{-2} N sont dans le rapport de 1 à 20. Mais si l'on détermine les constantes d'après la loi d'adsorption mixte, les adsorbabilités de Pm et Ce sont du même ordre, le cérium étant toutefois légèrement plus adsorbable. On calcule aussi que l'adsorbabilité des ions des deux lanthanides est environ 1000 fois plus grande que celle des ions H^+ . Nous avons

tenté de mesurer directement l'adsorption de ces ions en les marquant par ^3T , mais le phénomène est masqué dans cette méthode par la grande adsorption de l'eau de la solution. D'après les mesures dans une solution de l'ordre de 10^{-10}M de zirconium et niobium, ces éléments semblent 20 fois plus adsorbables que les lanthanides, ce qui pourrait être dû à leur valence plus élevée.

La quantité adsorbée au palier de saturation des isothermes n'est qu'une fraction, 0,5 % environ, d'une couche monoatomique. Mais ceci n'est pas incompatible avec la théorie de LANGMUIR, établie pour des atomes ou des molécules. Dans le cas des ions, il faut considérer que la quantité nécessaire à la saturation est définie par le mécanisme même d'adsorption. Or, la réversibilité de l'équilibre, la grande vitesse avec laquelle il est atteint et les faibles valeurs des énergies d'activation et de la chaleur d'adsorption suggèrent une liaison par adsorption physique. A saturation on calcule que la quantité adsorbée correspond pour les ions de Pm^{III} et Ce^{III} à la charge du condensateur de Helmholtz. Cependant le potentiel spontané du platine dans le milieu étudié est tel que l'adsorption des cations ne se produit pas dans la couche voisine de la surface qui constitue l'armature extérieure du condensateur. Celle-ci serait formée au contraire par les anions adsorbés, qui attireraient à leur tour, dans une couche triple, une quantité de cations de charge totale équivalente.

La vitesse de l'adsorption des anions sulfate sur le platine est très grande et l'équilibre réversible, comme pour l'adsorption des lanthanides, ce qui appuie l'hypothèse d'une similitude entre les forces qui lient ces deux sortes d'ions à la surface. La comparaison des isothermes à saturation montre que la quantité de sulfate adsorbée est supérieure à celle des lanthanides en milieu nitrique, et aussi des ions nitrate que l'on suppose adsorbés en proportions stœchiométriques. Il semble établi, pour quelques anions dont le sulfate, que sur le platine une adsorption spécifique supplémentaire par chimisorption ou par liaisons de VAN DER WAALS peut s'ajouter aux liaisons par forces électrostatiques. Aux faibles concentrations l'isotherme des ions SO_4^{--} se distingue également de celle des lanthanides en milieu nitrique : la quantité adsorbée n'est pas proportionnelle à la concentration, mais varie suivant la loi de FREUNDLICH. Comme elle présente aussi un palier de saturation, les résultats sont exprimés par la loi de SIPS :

$$a_{\text{ads}} = \frac{A \cdot a_s^{\frac{1}{n}}}{B + a_s^{\frac{1}{n}}}$$

Cette forme d'isotherme implique soit que la surface du platine est hétérogène avec une distribution gaussienne des sites, soit qu'il existe entre les ions SO_4^{--} adsorbés des forces de répulsion. Celles-ci sont surtout probables à la saturation, lorsque la distance moyenne entre les anions devient de l'ordre de grandeur de leur rayon ionique.

L'adsorption des anions SO_4^{--} et des cations Pm^{III} , à la concentration de $6 \cdot 10^{-2} \text{N}$, dans des conditions où l'adsorption des ions H^+ doit être négligeable, fut mesurée simultanément : les valeurs seraient dans le rapport stœchiométrique à condition de supposer que l'ion de prométhéum porte la charge $+ 2$. Les ions de Pm^{III} seraient donc, dans ce milieu, hydrolysés sous la forme PmOH^{++} . Si l'on compare, à concentration et acidité égales, l'adsorption des ions de prométhéum en milieu nitrique et en milieu sulfurique, on voit qu'elle est environ 3 fois plus importante dans le dernier cas. Par contre l'adsorption du sulfate ne varie pas beaucoup lorsque les cations de la solution sont des ions de prométhéum au lieu d'hydrogène. Il semble donc que l'adsorption des anions ne dépend guère de la nature des cations de la solution, tandis que l'adsorption des cations, sans doute parce qu'ils sont moins directement liés à la surface, est fortement influencée par la nature des anions qui les accompagnent.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I. — MÉTHODES EXPÉRIMENTALES ET DOSAGES..	4
§ 1. — SOURCES ET SOLUTIONS	4
a) <i>Prométhéum</i>	4
b) <i>Cérium</i>	5
c) <i>Zirconium (niobium)</i>	6
d) <i>Tritium</i>	6
e) <i>Sulfate</i>	6
§ 2. — MESURES ET DOSAGES	7
§ 3. — ADSORBANTS	8
CHAPITRE II. — CINÉTIQUE D'ADSORPTION ET DE DÉSORPTION DES CATIONS	10
§ 1. — ETUDE CINÉTIQUE DE L'ADSORPTION	10
§ 2. — ETUDE CINÉTIQUE DE LA DÉSORPTION	12
§ 3. — EFFET DE LA TEMPÉRATURE SUR LES VITESSES D'ADSORPTION ET DE DÉSORPTION	13
§ 4. — RÉVERSIBILITÉ	13
CHAPITRE III. — EFFET DU pH SUR L'ADSORPTION DES CATIONS	15
§ 1. — PROMÉTHÉUM	15
§ 2. — CÉRIUM	17
§ 3. — ZIRCONIUM-NIOBIUM	17
CHAPITRE IV. — ISOTHERMES D'ADSORPTION DES CATIONS ..	19
§ 1. — ISOTHERMES	19
a) <i>Prométhéum-Cérium</i>	19
b) <i>Tritium</i>	23
§ 2. — EFFET DE LA TEMPÉRATURE SUR L'ADSORPTION A L'ÉQUI- LIBRE	24

CHAPITRE V. — ADSORPTION PRÉALABLE DE CATIONS ÉTRANGERS SUR LE PLATINE	25
a) <i>Or</i>	25
b) <i>Chrome</i>	25
c) <i>Ruthénium</i>	26
CHAPITRE VI. — CINÉTIQUE DE L'ADSORPTION ET DE LA DÉSORPTION DE L'ION SULFATE	27
§ 1. — ETUDE CINÉTIQUE DE L'ADSORPTION	27
§ 2. — ETUDE CINÉTIQUE DE LA DÉSORPTION	27
CHAPITRE VII. — ISOTHERME D'ADSORPTION DE L'ION SULFATE	30
CHAPITRE VIII. — ADSORPTION SIMULTANÉE DES IONS SULFATE ET DE PROMÉTHÉUM	32
CHAPITRE IX. — DISCUSSION	34
§ 1. — EFFET DE LA TEMPÉRATURE. RÉVERSIBILITÉ	34
§ 2. — NATURE DE LA SURFACE	34
§ 3. — EFFET DU pH	35
§ 4. — ADSORPTION MIXTE	39
§ 5. — COMPARAISON DES ÉLÉMENTS Pm ET Ce	48
§ 6. — COMPARAISON DE L'ADSORPTION DES CATIONS Pm^{III} ET DES ANIONS SO_4^-	49
§ 7. — ADSORPTION DU TRITIUM	52
CONCLUSION	54

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

**L'action du bombardement ionique de faible énergie
sur les surfaces des métaux et des semi-conducteurs.**

Vu et approuvé :

Paris, le 10 Novembre 1961

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE

